

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-506376

(P2019-506376A)

(43) 公表日 平成31年3月7日(2019.3.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 17/386 (2006.01)	C07C 17/386	4G169
C07C 17/20 (2006.01)	C07C 17/20	4H006
C07C 21/18 (2006.01)	C07C 21/18	4H039
C07C 19/08 (2006.01)	C07C 19/08	
C07B 61/00 (2006.01)	C07B 61/00 300	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 44 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2018-533225 (P2018-533225)	(71) 出願人	505005522
(86) (22) 出願日	平成28年12月14日 (2016.12.14)		アルケマ フランス
(85) 翻訳文提出日	平成30年8月20日 (2018.8.20)		フランス国 コロンブ、92700 リュ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/080943		、デスティエンヌ、ドルブ、420
(87) 国際公開番号	W02017/108517	(74) 代理人	110002077
(87) 国際公開日	平成29年6月29日 (2017.6.29)		園田・小林特許業務法人
(31) 優先権主張番号	1563163	(72) 発明者	ババーアフマッド、 アベデラティフ
(32) 優先日	平成27年12月23日 (2015.12.23)		フランス国 69190 サン＝フォンス
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		、 アレー ドゥ ミラマ 5
		(72) 発明者	コリエ、 ベルトラン
			フランス国 69230 サン＝ジュニー
			ラヴァル、 リュ フレール ブノワ 3
			2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの調製方法及び不純物を含まない1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロペンのリサイクル方法

(57) 【要約】

本発明は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンと、1, 1-ジフルオロエタン (152a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (134a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1234ze-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1234ze-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1225ye-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-10ペンタフルオロプロペン (1225ye-Z) 及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1243zf) からなる群より選択される少なくとも1種の化合物とを含む第1の組成物を用いて、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン (245cb) を精製するための方法であって、次の工程：a) 第2の組成物を形成するために、前記第1の組成物を少なくとも1種の有機抽出剤と接触させること；b) i) 前記有機抽出剤と、1, 1-ジフルオロエタン (152a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (134a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1234ze-E)、シ

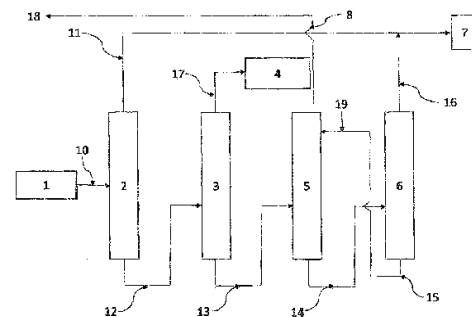


FIG. 1a

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン (2 4 5 c b) と、1, 1-ジフルオロエタン (1 5 2 a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (1 3 4 a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-Z) 及び 3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 4 3 z f) からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物とを含む第 1 の組成物から、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを精製するための方法であって、以下の工程：

a) 前記第 1 の組成物を少なくとも 1 種の有機抽出剤と接触させて、第 2 の組成物を形成する工程；

b) 前記第 2 の組成物の抽出蒸留を行って、

i) 前記有機抽出剤と、1, 1-ジフルオロエタン (1 5 2 a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (1 3 4 a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-Z) 及び 3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 4 3 z f) からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物とを含む第 3 の組成物；並びに

ii) 1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを含む流れを形成する工程；

c) 前記第 3 の組成物の回収及び分離を行って、前記有機抽出剤を含む流れと、1, 1-ジフルオロエタン (1 5 2 a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (1 3 4 a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-Z) 及び 3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 4 3 z f) からなる群より選択される前記少なくとも 1 種の化合物を含む流れとを形成する工程であって、好ましくは、工程 c) で分離された有機抽出剤が工程 a) へリサイクルされる、工程を含む、方法。

【請求項 2】

前記有機抽出剤が、ハロ炭化水素、アルコール、ケトン、アミン、エステル、エーテル、アルデヒド、ニトリル、カーボネート、チオアルキル、アミド及び複素環からなる群より選択され、有利にはアルコール、ケトン、アミン、エステル及び複素環からなる群より選択される溶媒であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記有機抽出剤が 10 から 150 °C の間の沸点を有することを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記有機抽出剤が 1.1 以上の分離係数 $S_{1,2}$ を有し、前記分離係数が式 $S_{1,2} = (\gamma_{1,s} * P_1) / (\gamma_{2,s} * P_2)$ (式中、

$\gamma_{1,s}$ は、前記有機抽出剤中 1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンの無限希釈の活量係数を表し；

P_1 は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンの飽和蒸気圧を表し；

$\gamma_{2,s}$ は、前記有機抽出剤中の、1, 1-ジフルオロエタン (1 5 2 a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (1 3 4 a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-

10

20

30

40

50

プロペン（1 2 3 4 z e - Z）、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン（1 2 2 5 y e - E）、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン（1 2 2 5 y e - Z）及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン（1 2 4 3 z f）からなる前記少なくとも1種の化合物の無限希釈の活量係数を表し；

P 2は、1, 1-ジフルオロエタン（1 5 2 a）、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（1 3 4 a）、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン（1 2 3 4 z e - E）、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン（1 2 3 4 z e - Z）、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン（1 2 2 5 y e - E）、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン（1 2 2 5 y e - Z）及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン（1 2 4 3 z f）からなる前記少なくとも1種の化合物の飽和蒸気圧を表す）により計算されることを特徴とし、

10

分離係数 $S_{1, 2}$ が有利には1. 2以上、好ましくは1. 4以上、さらに優先的には1. 5以上、特に1. 8以上、さらに特には1. 9以上である、請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

前記有機抽出剤が0. 20以上の吸収容量 $C_{2, s}$ を有し、前記吸収容量が式 $C_{2, s} = 1 / (\gamma_{2, s})$ （式中、 $\gamma_{2, s}$ は、前記有機抽出剤中の、1, 1-ジフルオロエタン（1 5 2 a）、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（1 3 4 a）、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン（1 2 3 4 z e - E）、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン（1 2 3 4 z e - Z）、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン（1 2 2 5 y e - E）、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン（1 2 2 5 y e - Z）及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン（1 2 4 3 z f）からなる前記少なくとも1種の化合物の無限希釈の活量係数を表す）により計算されることを特徴とし、

20

吸収容量 $C_{2, s}$ が有利には0. 40以上、好ましくは0. 60以上、さらに優先的には0. 80以上、特に0. 90以上、さらに特には1. 0以上、優先的には1. 05以上である、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

前記第1の組成物が、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン（2 4 5 c b）と、1, 1-ジフルオロエタン（1 5 2 a）、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（1 3 4 a）、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン（1 2 3 4 z e - E）、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン（1 2 3 4 z e - Z）、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン（1 2 2 5 y e - E）、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン（1 2 2 5 y e - Z）及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン（1 2 4 3 z f）からなる群より選択される前記少なくとも1種の化合物とを含む共沸又は共沸様組成物であることを特徴とする、請求項1から5のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項7】

第1の組成物が、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン（2 4 5 c b）とトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン（1 2 3 4 z e - E）とを含む共沸又は共沸様組成物であることを特徴とする、請求項1から6のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項8】

前記有機抽出剤が1. 5以上の分離係数 $S_{1, 2}$ を有し、前記分離係数が式 $S_{1, 2} = (\gamma_{1, s} * P 1) / (\gamma_{2, s} * P 2)$ （式中、

$\gamma_{1, s}$ は、前記有機抽出剤中1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンの無限希釈の活量係数を表し；

P 1は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンの飽和蒸気圧を表し；

$\gamma_{2, s}$ は、前記有機抽出剤中トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの無限希釈の活量係数を表し、

50

P 2 は、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの飽和蒸気圧を表す)により計算されることを特徴とする、請求項1から7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

前記有機抽出剤が0.5以上の吸収容量 $C_{2,s}$ を有し、前記吸収容量が式 $C_{2,s} = 1 / (\gamma_{2,s})$ (式中、 $\gamma_{2,s}$ は、前記有機抽出剤中トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの無限希釈の活量係数を表す)により計算されることを特徴とする、請求項6又は7に記載の方法。

【請求項10】

前記有機抽出剤が、エチルアミン、イソプロピルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、プロパノン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、ブタノン、3-ペンチルアミン、2-メトキシエタンアミン、ジオキサン、2-ペンタノン、n-ペンチルアミン、1, 3-ジオキサン、1, 2-ジアミノエタン、1, 2-プロパンジアミン、2-メトキシエタノール、酢酸n-ブチル及び1-エトキシ-2-プロパノールからなる群より選択されることを特徴とする、請求項6から8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】

工程b)で形成された、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを含む前記流れが回収されて、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの製造方法で使用されることを特徴とする、請求項1から10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの製造方法であって、以下の工程：

A) 触媒の存在下での、式 (I) $CX(Y)_2 - CX(Y)_m - CH_mXY$ (式中、X及びYは独立に、水素、フッ素又は塩素原子を表し、 $m=0$ 又は1である)の化合物のフッ素化、及び／又は触媒の存在下での、式 $(CX_nY_{3-n})CH_pX_{1-p}CH_mX_{2-m}$ (I I) (式中、Xは、互いに独立にCl、F、I又はBrであり、Yは、互いに独立にH、Cl、F、I又はBrであり；nは、1、2又は3であり；mは、0、1又は2であり；pは、0又は1である)の化合物のフッ素化；

B) 2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパンと、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンと、1, 1-ジフルオロエタン(152a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(134a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-Z)及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン(1243zf)からなる群より選択される少なくとも1種の化合物とを含む流れの回収；

C) 工程B)で回収された流れの蒸留と、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパンを含む流れの蒸留塔上部での回収、並びに、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンと、1, 1-ジフルオロエタン(152a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(134a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-Z)及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン(1243zf)からなる群より選択される少なくとも1種の化合物とを含む流れの蒸留塔底部での回収；

D) 工程C)において蒸留塔の底部で回収された流れを用いる、請求項1から9のいずれか一項に記載の1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンの精製方法の実施；並びに

E) 工程D)において実施された精製方法の工程b)で形成及び回収された、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを含む流れの工程A)へのリサイクル、又は工程D)において実施された1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンの精製方法の工程

10

20

30

40

50

b) で形成された、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを含む流れのフッ化水素酸の存在下若しくは非存在下での脱フッ化水素を含む、製造方法。

【請求項 13】

1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンと、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンと、1.5 以上の分離係数 $S_{1, 2}$ を有する有機抽出剤とを含み、前記分離係数が式 $S_{1, 2} = (\gamma_{1, s} * P_1) / (\gamma_{2, s} * P_2)$ (式中、 $\gamma_{1, s}$ は、前記有機抽出剤中 1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンの無限希釈の活量係数を表し、 P_1 は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンの飽和蒸気圧を表し、 $\gamma_{2, s}$ は、前記有機抽出剤中トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロ

10

【請求項 14】

有機抽出剤が、エチルアミン、イソプロピルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、プロパノン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、ブタノン、3-ペンチルアミン、2-メトキシエタンアミン、ジオキサン、2-ペンタノン、n-ペンチルアミン、1, 3-ジオキサン、1, 2-ジアミノエタン、1, 2-プロパンジアミン、2-メトキシエタ

20

【請求項 15】

総重量に対して 50 重量%から 99.99 重量%の 1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンと、50 重量%未満のトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンと、1, 1-ジフルオロエタン (152a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (134a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1234ze-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1234ze-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1225ye-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1225ye-Z) 及び 3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1243zf) からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物とを含む、共沸又は共沸様組成物。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの調製方法に関する。より具体的には、本発明は、精製を含む 2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの調製方法及びその反応によって得られる 1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンのリサイクル方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

ハイドロフルオロカーボン (HFC)、特に、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (HFO-1234yf) などのハイドロフルオロオレフィン (HFO) は、冷却剤、伝熱流体、消火器、噴射剤、発泡剤、膨張剤、ガス誘電体、重合媒体又はモノマー、担体流体、研磨剤、乾燥剤、及び発電装置用流体としての特性が知られている化合物である。HFO は、その低い ODP (オゾン層破壊係数) 及び GWP (地球温暖化係数) 値のために、HFC の望ましい代替物とみなされている。

【0003】

ハイドロフルオロオレフィンの製造方法の大半は、フッ素化及び／若しくは脱ハロゲン

50

化水素反応、並びに／又はフッ素化反応を伴う。この種の反応は気相中で実施され、不純物を生成する。そのため、目的の用途に十分な程度の純度で所望の化合物を得るために、これを除去する必要がある。

【0004】

例えば、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (HFO-1234yf) を製造する状況では、1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (1233zd)、1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1234ze)、及び1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (245fa) といった不純物の存在が観察される。このような不純物は、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンを製造する方法を経て得られることが望ましい主な化合物の異性体であって、上記の他には、2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (1233xf) 及び1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン (245cb) である。1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (1233zd)、1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1234ze)、及び1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (245fa) のそれぞれの沸点を考慮すると、これらの化合物は反応器内に蓄積し、ゆえに目的の生成物の形成を妨げ得る。

10

【0005】

この種の反応混合物の精製は、先行技術から知られている種々の技術、例えば蒸留により実施され得る。しかし、精製する化合物の沸点が近すぎるか、又はこれらの化合物が共沸又は共沸様組成物を形成する場合、蒸留は効率的な方法ではない。したがって、抽出蒸留法が記載されている。

20

【0006】

EP第0864554号には、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (245fa) と1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロトランス-1-プロペン (1233zd) とを含む混合物を、1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロトランス-1-プロペンの沸点よりも高い沸点を有する溶媒の存在下で、蒸留により精製するための方法が開示されている。

【0007】

国際公開第03/068716号には、ペンタフルオロエタンとクロロペンタフルオロエタンとを含む混合物から、ヘキサフルオロプロペンの存在下、蒸留によってペンタフルオロエタンを回収するための方法が開示されている。

30

【0008】

国際公開第98/19982号にはまた、1, 1-ジフルオロエタンを抽出蒸留によって精製するための方法が開示されている。この方法は、抽出剤を1, 1-ジフルオロエタンと塩化ビニルとの混合物と接触させることにある。抽出剤は、10℃から120℃の間の沸点を有する炭化水素、アルコール、及びクロロカーボンから選択される。国際公開第2010/123154号には、蒸留により1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを精製するための方法が開示されている。

【0009】

国際公開第98/19982号に記載されているように、分離すべき生成物次第では、抽出剤の選択は複雑であることが判る。したがって、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを精製するための特定の方法を開発する必要性が依然として存在する。

40

【発明の概要】

【0010】

2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンを製造するための方法において、特定の操作条件の選択が、特定の不純物又は異性体の存在を助長し得る。2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンはまた、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン (245cb) と平衡状態であり得る。したがって、得られた1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン (245cb) を単離及び精製することは、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1234yf) の製造を促進するために特に興味深い。さらに、1

50

、3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e) のような不純物の存在が、1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (1 2 3 3 z d) 及び1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (2 4 5 f a) のように、観察され得る。これらの不純物は、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの製造中に生成する中間化合物によって誘発される副反応から生じ得、それらの1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン (2 4 5 c b) との分離が複雑であることを証明し得るような物性を有し得る。本発明は、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの製造の他に、優れた純度で製造された1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン (2 4 5 c b) の回収及びリサイクルを可能にする。任意選択的に、このように回収された1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン (2 4 5 c b) は、フッ化水素酸の非存在下又は存在下で脱フッ化水素反応を起こし、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを形成することができる。このように回収された1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン (2 4 5 c b) は、後述するようなフッ素化反応を起こすことがある。

10

【0011】

第1の態様によれば、本発明は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン (2 4 5 c b) と、1, 1-ジフルオロエタン (1 5 2 a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (1 3 4 a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-Z) 及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 4 3 z f) からなる群より選択される少なくとも1種の化合物とを含む第1の組成物から、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを精製するための方法であって、以下の工程：

20

a) 前記第1の組成物を少なくとも1種の有機抽出剤と接触させて、第2の組成物を形成する工程；

b) 前記第2の組成物の抽出蒸留を行って、

i) 前記有機抽出剤と、1, 1-ジフルオロエタン (1 5 2 a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (1 3 4 a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-Z) 及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 4 3 z f) からなる群より選択される少なくとも1種の化合物とを含む第3の組成物；並びに

30

ii) 1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを含む流れを形成し、かつ、分離する工程；

c) 前記第3の組成物の回収及び分離を行って、前記有機抽出剤を含む流れと、1, 1-ジフルオロエタン (1 5 2 a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (1 3 4 a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-Z) 及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 4 3 z f) からなる群より選択される前記少なくとも1種の化合物を含む流れとを形成する工程であって、好ましくは、工程c) で分離された有機抽出剤が工程a) へリサイクルされる、工程を含む、方法を提供する。

40

【0012】

好ましくは、工程b) で形成された、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを含む流れが回収される。

【0013】

50

好ましくは、1, 1-ジフルオロエタン (1 5 2 a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (1 3 4 a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-Z) 及び 3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 4 3 z f) からなる群より選択される前記少なくとも 1 種の、工程 c) で分離された化合物を含む流れを分離し、前記流れがトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-E) を含有する場合にそれ回収することができる。あるいは、前記流れを焼却してもよい。

【0014】

好ましい実施態様によれば、前記有機抽出剤は、ハロ炭化水素 (halohydrocarbon)、アルコール、ケトン、アミン、エステル、エーテル、アルデヒド、ニトリル、カーボネート、チオアルキル、アミド及び複素環からなる群より選択される溶媒である。有利には、前記有機抽出剤は、アルコール、ケトン、アミン、エステル及び複素環からなる群より選択される溶媒である。

【0015】

好ましい実施態様によれば、前記有機抽出剤は、10 から 150 °C の間の沸点を有する。

【0016】

好ましい実施態様によれば、前記有機抽出剤は、1. 1 以上の分離係数 $S_{1, 2}$ を有し、前記分離係数は式 $S_{1, 2} = (\gamma_{1, s} * P_1) / (\gamma_{2, s} * P_2)$ (式中、

$\gamma_{1, s}$ は、前記有機抽出剤中 1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンの無限希釈の活量係数を表し、

P_1 は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンの飽和蒸気圧を表し；

$\gamma_{2, s}$ は、前記有機抽出剤中の、1, 1-ジフルオロエタン (1 5 2 a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (1 3 4 a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-Z) 及び 3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 4 3 z f) からなる前記少なくとも 1 種の化合物の無限希釈の活量係数を表し；

P_2 は、1, 1-ジフルオロエタン (1 5 2 a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (1 3 4 a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-Z) 及び 3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 4 3 z f) からなる前記少なくとも 1 種の化合物の飽和蒸気圧を表す) により計算され、

分離係数 $S_{1, 2}$ は、有利には 1. 2 以上、好ましくは 1. 4 以上、さらに優先的には 1. 5 以上、特に 1. 8 以上、さらに特には 1. 9 以上である。

【0017】

本特許出願において、25 °C の温度での飽和蒸気圧が念頭に置かれている。

【0018】

好ましい実施態様によれば、前記有機抽出剤は、0. 20 以上の吸収容量 $C_{2, s}$ を有し、前記吸収容量は式 $C_{2, s} = 1 / (\gamma_{2, s})$ (式中、 $\gamma_{2, s}$ は、前記有機抽出剤中の、1, 1-ジフルオロエタン (1 5 2 a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (1 3 4 a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-Z) 及び 3, 3, 3-

10

20

30

40

50

トリフルオロプロペン（1 2 4 3 z f）からなる前記少なくとも1種の化合物の無限希釈の活量係数を表す）により計算され、吸収容量 $C_{2, s}$ は、有利には0.40以上、好ましくは0.60以上、さらに優先的には0.80以上、特に0.90以上、さらに特には1.0以上、優先的には1.05以上である。

【0019】

好ましい実施態様によれば、前記第1の組成物は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン（2 4 5 c b）と、1, 1-ジフルオロエタン（1 5 2 a）、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（1 3 4 a）、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン（1 2 3 4 z e-E）、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン（1 2 3 4 z e-Z）、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン（1 2 2 5 y e-E）、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン（1 2 2 5 y e-Z）及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン（1 2 4 3 z f）からなる群より選択される少なくとも1種の化合物とを含む共沸又は共沸様組成物である。

10

【0020】

好ましくは、第1の組成物は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン（2 4 5 c b）とトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン（1 2 3 4 z e-E）とを含む共沸又は共沸様組成物である。前記有機抽出剤は、1.5以上の分離係数 $S_{1, 2}$ を有し、前記分離係数は式 $S_{1, 2} = (\gamma_{1, s} * P_1) / (\gamma_{2, s} * P_2)$ （式中、

20

$\gamma_{1, s}$ は、前記有機抽出剤中1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンの無限希釈の活量係数を表し；

P_1 は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンの飽和蒸気圧を表し；

$\gamma_{2, s}$ は、前記有機抽出剤中トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの無限希釈の活量係数を表し、

P_2 は、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの飽和蒸気圧を表す）により計算される。

【0021】

好ましくは、前記有機抽出剤は、0.60以上の吸収容量 $C_{2, s}$ を有し、前記吸収容量は式 $C_{2, s} = 1 / (\gamma_{2, s})$ （式中、 $\gamma_{2, s}$ は、前記有機抽出剤中トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの無限希釈の活量係数を表す）により計算される。特に、前記有機抽出剤は、エチルアミン、イソプロピルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、プロパノン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、ブタノン、3-ペンチルアミン、2-メトキシエタンアミン、ジオキサン、3-ペンタノン、2-ペンタノン、n-ペンチルアミン、1, 3-ジオキサン、1, 2-ジアミノエタン、1, 2-プロパンジアミン、2-メトキシエタノール、酢酸n-ブチル及び1-エトキシ-2-プロパノールからなる群より選択される。さらに特には、前記有機抽出剤は、エチルアミン、イソプロピルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、ブタノン、3-ペンチルアミン、2-メトキシエタンアミン、ジオキサン、2-ペンタノン、n-ペンチルアミン、1, 3-ジオキサン、1, 2-ジアミノエタン、1, 2-プロパンジアミン、2-メトキシエタノール、酢酸n-ブチル及び1-エトキシ-2-プロパノールからなる群より選択される。

30

40

【0022】

好ましい実施態様によれば、工程b)で分離された1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンは回収されて、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを製造するための方法において使用される。

【0023】

好ましい実施態様によれば、工程a)で使用される前記第1の組成物は、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン（1 2 3 4 y f）を含む組成物から得られる。

【0024】

好ましい実施態様によれば、本発明の方法は、工程a)の前に、以下の工程：

50

i') 2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンと、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンと、1, 1-ジフルオロエタン(152a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(134a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-Z)及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン(1243zf)からなる群より選択される少なくとも1種の化合物と、任意選択か否かに関わらず(optionally or not)、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの沸点より低い沸点を有する不純物とを含む組成物Aの実施;

ii') 任意選択か否かに関わらず、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの前記組成物の蒸留を行って、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの沸点より低い沸点を有する不純物を塔上部で取り除き、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンと、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンと、1, 1-ジフルオロエタン(152a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(134a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-Z)及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン(1243zf)からなる群より選択される少なくとも1種の化合物とを含む、蒸留塔の底部で回収された第1の流れを形成する工程;

iii') 工程ii')において蒸留塔の底部で回収された前記第1の流れ又は組成物Aの蒸留を行って、蒸留塔上部で2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンを含む第2の流れを形成し回収する工程、並びに、蒸留塔底部で1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンと、1, 1-ジフルオロエタン(152a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(134a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-Z)及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン(1243zf)からなる群より選択される少なくとも1種の化合物とを含む、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを精製するための本発明による方法の工程a)において使用される、前記第1の組成物に対応する第3の流れを形成し回収する工程を含む。

【0025】

特定の実施態様によれば、工程iii')で形成され、回収された前記第3の流れは、組成物Aに、又はii')で得られた前記第1の流れによって得られる2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンを、有利には前記第3の流れの総重量に対する重量パーセントとして表される低い割合で、好ましくは前記第3の流れの総重量に対する重量パーセントとして表される1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンの割合に満たない割合で含有し得る。有利には、工程iii')で形成され、回収された前記第3の流れは、前記第3の流れの総重量に対して10重量%未満、有利には5重量%未満、好ましくは1重量%未満の2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンを含有し得る。この場合、本精製方法の工程a)及びb)の実施中に、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンは、工程b)において形成され回収された、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを含む流れ中に回収されるであろう。

【0026】

本発明の第2の態様によれば、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンを製造するための方法が提供される。前記方法は、以下の工程:

A) 式 $CX(Y)_2 - CX(Y)_m - CH_mXY$ (I) (式中、X及びYは、独立

にH、F又はClを表し、 $m = 0$ 又は1である)の化合物の、触媒の存在下でのフッ素化；

及び／又は式 $(C X_n Y_{3-n}) C H_p X_{1-p} C H_m X_{2-m}$ (I I) (式中、Xは、互いに独立にCl、F、I又はBrであり、Yは、互いに独立にH、Cl、F、I又はBrであり；nは、1、2又は3であり；mは、0、1又は2であり；pは、0又は1である)の化合物の、触媒の存在下でのフッ素化；

B) 2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンと、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンと、1, 1-ジフルオロエタン(152a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(134a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-Z)及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン(1243zf)からなる群より選択される少なくとも1種の化合物とを含む流れの回収；

C) 工程B)で回収された流れの蒸留と、蒸留塔上部での2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンを含む流れ、並びに、蒸留塔底部での1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンと、1, 1-ジフルオロエタン(152a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(134a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-Z)及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン(1243zf)からなる群より選択される少なくとも1種の化合物とを含む流れの回収；

D) 工程C)において蒸留塔の底部で回収された流れを用いる、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを精製するための本発明による方法の実施；並びに

E) 工程D)において実施された1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンの精製方法の工程b)で形成された、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを含む流れの工程A)へのリサイクル、又は工程D)において実施された1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンの精製方法の工程b)で形成された、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを含む流れの、フッ化水素酸の存在下若しくは非存在下での脱フッ化水素を含む。

【0027】

別の態様によれば、本発明は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンと、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンと、1.5以上の分離係数 $S_{1, 2}$ を有する有機抽出剤とを含む組成物を提供し、前記分離係数は式 $S_{1, 2} = (\gamma_{1, s} * P1) / (\gamma_{2, s} * P2)$ (式中、 $\gamma_{1, s}$ は、前記有機抽出剤中1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンの無限希釈の活量係数を表し、P1は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンの飽和蒸気圧を表し、 $\gamma_{2, s}$ は、前記有機抽出剤中トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの無限希釈の活量係数を表し、P2は、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの飽和蒸気圧を表す)により計算される。有利には、前記有機抽出剤は、0.60以上の吸収容量 $C_{2, s}$ を有し、前記吸収容量は式 $C_{2, s} = 1 / (\gamma_{2, s})$ (式中、 $\gamma_{2, s}$ は、前記有機抽出剤中トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの無限希釈の活量係数を表す)により計算される。

【0028】

好ましくは、有機抽出剤は、エチルアミン、イソプロピルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、プロパノン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、ブタノン、3-ペンチルアミン、2-メトキシエタンアミン、ジオキサン、3-ペンタノン、2-ペンタノン、n-ペンチルアミン、1, 3-ジオキサン、1, 2-ジアミノエタン、1, 2-プロパ

ンジアミン、2-メトキシエタノール、酢酸n-ブチル及び1-エトキシ-2-プロパノールからなる群より選択される。特に、有機抽出剤は、エチルアミン、イソプロピルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、プロパノン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、ブタノン、3-ペンチルアミン、2-メトキシエタンアミン、ジオキサン、3-ペンタノン、2-ペンタノン、n-ペンチルアミン、1, 3-ジオキサン、1, 2-ジアミノエタン、1, 2-プロパンジアミン、2-メトキシエタノール、酢酸n-ブチル及び1-エトキシ-2-プロパノールからなる群より選択される。

【0029】

別の態様によれば、本発明は、総重量に対して50重量%から99.99重量%の1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンと、総重量に対して0.01重量%から50重量%のトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンとを含む共沸又は共沸様組成物を提供する。

10

【0030】

別の態様によれば、本発明はまた、総重量に対して50重量%から99.99重量%の1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンと、総重量に対して0.01重量%から50重量%の、1, 1-ジフルオロエタン(152a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(134a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-Z)及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン(1243zf)からなる群より選択される少なくとも1種の化合物とを含む共沸又は共沸様組成物を提供する。

20

【0031】

別の態様によれば、本発明は、総重量に対して50重量%から99.99重量%の1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンと、50重量%未満のトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンと、1, 1-ジフルオロエタン(152a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(134a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-Z)及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン(1243zf)からなる群より選択される少なくとも1種の化合物とを含む共沸又は共沸様組成物を提供する。

30

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1a-c】本発明の特定の実施態様に従って1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンの精製方法を実施するための装置を概略的に示す。

【図2】本発明の特定の実施態様に従って2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの製造方法を実施するための装置を概略的に示す。

【発明を実施するための形態】

【0033】

本明細書で使用される用語「炭化水素」は、直鎖状又は分岐状の C_1-C_{20} アルカン、 C_3-C_{20} シクロアルカン、 C_5-C_{20} アルケン、 C_5-C_{20} シクロアルケン又は C_6-C_{18} アレーン化合物を指す。例えば、用語「アルカン」は、式 C_nH_{2n+2} (式中、nは1~20の間である)の化合物を指す。用語「 C_1-C_{20} アルカン」は、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、及びデカン又はそれらの異性体を含む。用語「 C_5-C_{20} アルケン」は、1つ以上の炭素-炭素二重結合を含み、かつ、5~20個の炭素原子を含む炭化水素系化合物を指す。用語「 C_3-C_{20} シクロアルカン」は、3~20個の炭素原子を含む飽和炭化水素系環を指す。用語「 C_6-C_{18} アリアル」は、6~18個の炭素原子を含む芳香族炭化水素系化合物を指す。用語「 C_5-C_{20} シクロアルケン」は、5~20個の炭素原子を含み、かつ、1つ以上の炭素-炭

40

50

素二重結合を含む環状炭化水素系化合物を指す。

【0034】

用語「アルキル」は、1～20個の炭素原子を含む、直鎖状又は分岐状のアルカンから誘導される一価の基をいう。用語「シクロアルキル」は、3～20個の炭素原子を含む、シクロアルカンから誘導される一価の基をいう。用語「アリール」は、6～18個の炭素原子を含む、アレーンから誘導される一価の基をいう。用語「アルケニル」は、2～20個の炭素原子及び少なくとも1つの炭素－炭素二重結合からなる一価の基をいう。用語「アルキニル」は、2～20個の炭素原子及び少なくとも1つの炭素－炭素三重結合からなる一価の基をいう。用語「ハロゲン」は、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 又は $-I$ 基を指す。用語「シクロアルケニル」は、3～20個の炭素原子を含む、シクロアルケンから誘導される一価の基を指す。 C_1-C_{20} アルキル、 C_2-C_{20} アルケニル、 C_2-C_{20} アルキニル、 C_3-C_{20} シクロアルキル、 C_3-C_{20} シクロアルケニル、及び C_6-C_{18} アリール置換基を、1つ以上の $-OH$ 、ハロゲン、 $-NR^aC(O)R^b$ 、 $-C(O)NR^aR^b$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-NR^aR^b$ 、 $-OR^a$ 、 $-SR^a$ 、 $-CO_2R^a$ 、 $-OC(O)OR^a$ 、 $-OC(O)R^a$ 、 $-C(O)H$ 又は $-C(O)R^a$ 置換基で任意選択的に置換することができ、ここで、 R^a 及び R^b は、互いに独立に水素、無置換 C_1-C_{20} アルキル、無置換 C_2-C_{20} アルケニル、無置換 C_2-C_{20} アルキニル、無置換 C_3-C_{20} シクロアルキル、無置換 C_3-C_{20} シクロアルケニル又は無置換 C_6-C_{18} アリールである。置換基 $-NR^aR^b$ において、 R^a 及び R^b は、それらが結合している窒素原子と共に、飽和又は不飽和、芳香族又は非芳香族の5～10員複素環を形成し得る。

10

20

【0035】

用語「ハロ炭化水素」は、式 R^aX （式中、 R^a は、 C_1-C_{20} アルキル、 C_2-C_{20} アルケニル、 C_2-C_{20} アルキニル、 C_3-C_{20} シクロアルキル、 C_3-C_{20} シクロアルケニル、及び C_6-C_{18} アリールから選択され、 X は、塩素、フッ素、臭素又はヨウ素原子である）の化合物を指す。 C_1-C_{20} アルキル、 C_2-C_{20} アルケニル、 C_2-C_{20} アルキニル、 C_3-C_{20} シクロアルキル、 C_3-C_{20} シクロアルケニル、及び C_6-C_{18} アリール置換基を、1つ以上の $-OH$ 、ハロゲン、 $-NR^aC(O)R^b$ 、 $-C(O)NR^aR^b$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-NR^aR^b$ 、 $-OR^a$ 、 $-SR^a$ 、 $-CO_2R^a$ 、 $-OC(O)OR^a$ 、 $-OC(O)R^a$ 、 $-C(O)H$ 又は $-C(O)R^a$ 置換基（ここで、 R^a 及び R^b は、上で定義した通りである）で任意選択的に置換することができる。

30

【0036】

用語「アルコール」は、少なくとも1つの水素原子がヒドロキシル基 $-OH$ で置き換えられている、上で定義した炭化水素又はハロ炭化水素を指す。

【0037】

用語「ケトン」は、少なくとも1つ以上のカルボニル官能基 $R^c-C(O)-R^d$ （ここで、 R^c 及び R^d は、互いに独立に C_1-C_{20} アルキル、 C_2-C_{20} アルケニル、 C_2-C_{20} アルキニル、 C_3-C_{20} シクロアルキル、 C_3-C_{20} シクロアルケニル又は C_6-C_{18} アリールであり、1つ以上の $-OH$ 、ハロゲン、 $-NR^aC(O)R^b$ 、 $-C(O)NR^aR^b$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-NR^aR^b$ 、 $-OR^a$ 、 $-SR^a$ 、 $-CO_2R^a$ 、 $-OC(O)OR^a$ 、 $-OC(O)R^a$ 、 $-C(O)H$ 又は $-C(O)R^a$ 置換基で任意選択的に置換され得、ここで R^a 及び R^b は上で定義した通りであり、 R^c 及び R^d は場合により結合して、それらが結合しているカルボニル基と共に、4～10員、好ましくは4～7員の環状ケトン形成することができる）を含む炭化水素を指す。環状ケトンは、1つ以上の炭素－炭素二重結合も含むことができる。環状ケトンを、上で定義した1つ以上の置換基で任意選択的に置換することができる。

40

【0038】

「アミン」という用語は、少なくとも1つ以上のアミン官能基 $-NR^cR^d$ （ここで、 R^c 及び R^d は、上で定義した通りであり、 R^c 及び R^d は場合により結合して、それら

50

が結合している窒素原子と共に、4～10員の芳香族又は非芳香族複素環を形成する)を含む炭化水素を指す。

【0039】

用語「エステル」は、式 $R^c - C(O) - O - R^d$ (式中、 R^c 及び R^d は、上で定義した通りであり、 R^c 及び R^d は場合により結合して、エステル基と共に、4～20個の炭素原子を含む環を形成する)の化合物を指す。

【0040】

用語「エーテル」は、式 $R^c - O - R^d$ (式中、 R^c 及び R^d は、上で定義した通りであり、 R^c 及び R^d は場合により結合して、それらが結合している酸素原子と共に、4～20個の炭素原子を含む複素環を形成する)の化合物を指す。

10

【0041】

用語「アルデヒド」は、少なくとも1つ以上の $-C(O)-H$ 官能基を含む化合物を指す。

【0042】

用語「ニトリル」は、少なくとも1つ以上の $-CN$ 官能基を含む化合物を指す。

【0043】

用語「カーボネート」は、式 $R^c - O - C(O) - O - R^d$ (式中、 R^c 及び R^d は、上で定義した通りである)の化合物を指す。

【0044】

用語「チオアルキル」は、式 $R^c - S - R^d$ (式中、 R^c 及び R^d は、上で定義した通りである)の化合物を指す。

20

【0045】

用語「アミド」は、式 $R^c - C(O) - NR^e - R^d$ (式中、 R^c 及び R^d は、上で定義した通りであり、 R^e は、 R^c と同じ定義を有し、 R^c 及び R^d は場合により結合して、それらが結合しているアミド基 $-C(O) - N-$ と共に、4～10員、好ましくは4～7員の環状アミドを形成する)の化合物を指す。環状アミドは、1つ以上の炭素-炭素二重結合も含むことができる。また、環状アミドを、1つ以上の上で定義した置換基で任意選択的に置換してもよい。

【0046】

用語「複素環」は、4～10員炭素系環であり、その少なくとも1つの環員がO、S、P及びNからなる群より選択されるヘテロ原子であるものをいう。環は、1つ以上の炭素-炭素二重結合又は1つ以上の炭素-ヘテロ原子二重結合又は1つ以上のヘテロ原子-ヘテロ原子二重結合を含み得る。好ましくは、複素環は、上で定義した1、2、3、4又は5個のヘテロ原子を含む。特に、複素環は、酸素、窒素及び硫黄から選択される1、2又は3個のヘテロ原子を含んでいてもよい。好ましくは、複素環は、4～6員炭素系環であり、その1、2又は3つの環員がO及びNから選択されるヘテロ原子である。複素環を、 $-OH$ 、ハロゲン、 $-NR^a - C(O) - R^b$ 、 $-C(O) - NR^a - R^b$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-NR^a - R^b$ 、 $-OR^a$ 、 $-SR^a$ 、 $-CO_2 - R^a$ 、 $-OC(O) - OR^a$ 、 $-OC(O) - R^a$ 、 $-C(O) - H$ 、及び $-C(O) - R^a$ (ここで、 R^a 及び R^b は、上で定義した通りである)から選択される1つ以上の置換基で任意選択的に置換してもよい。

30

40

【0047】

用語「共沸組成物」とは、単一の物質のような挙動を示し、液相と気相が同じ組成を維持して一定温度で沸騰する、2種以上の化合物の液体混合物をいう。用語「共沸様組成物」とは、一定の沸点を有するか又は沸騰若しくは蒸発に供された場合に分画しない傾向を有する、2種以上の化合物の液体混合物をいう。

【0048】

用語「有機抽出剤」は、少なくとも1つの炭素原子を含む化合物を指す。

【0049】

第1の態様によれば、本発明は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン(245c b)を精製するための方法に関する。この精製方法は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタ

50

フルオロプロパンと、1, 1-ジフルオロエタン (1 5 2 a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (1 3 4 a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-Z) 及び 3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 4 3 z f) からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物とを含む第 1 の組成物を用いて実施される。

【0050】

好ましくは、前記方法は、以下の工程：

a) 前記第 1 の組成物を少なくとも 1 種の有機抽出剤と接触させて、第 2 の組成物を形成する工程；

10

b) 前記第 2 の組成物の抽出蒸留を行って、

i) 前記有機抽出剤と、1, 1-ジフルオロエタン (1 5 2 a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (1 3 4 a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-Z) 及び 3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 4 3 z f) からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物とを含む第 3 の組成物；並びに

ii) 1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを含む流れを形成する工程；

20

c) 前記第 3 の組成物の回収及び分離を行って、前記有機抽出剤を含む流れと、1, 1-ジフルオロエタン (1 5 2 a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (1 3 4 a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-Z) 及び 3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 4 3 z f) からなる群より選択される前記少なくとも 1 種の化合物を含む流れとを形成する工程を含む。

30

【0051】

工程 c) で分離された抽出剤は、回収され、工程 a) へリサイクルされ得る。

【0052】

あるいは、工程 c) は、任意選択とすることができる。

【0053】

前記第 1 の組成物は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンと、1, 1-ジフルオロエタン (1 5 2 a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (1 3 4 a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-Z) 及び 3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 4 3 z f) からなる群より選択される少なくとも 2 種、少なくとも 3 種、少なくとも 4 種、少なくとも 5 種、少なくとも 6 種又は全種の化合物とを含み得る。

40

【0054】

前記第 1 の組成物は、該第 1 の組成物の総重量に対して 50 重量%から 99.99 重量%の間の 1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン、有利には該第 1 の組成物の総重量に対して 60 重量%から 99.9 重量%の間、好ましくは 70 重量%から 99.8 重量%の間、特に 75 重量%から 99.5 重量%の間の 1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを含み得る。

【0055】

50

同じものを含有する場合、前記第1の組成物は、該第1の組成物の総重量に対して200重量ppm未満の1, 1-ジフルオロエタン(152a)、有利には該第1の組成物の総重量に対して1から1000重量ppmの間、好ましくは5から500重量ppmの間、特に10から250重量ppmの間の1, 1-ジフルオロエタン(152a)を有し得る。

【0056】

同じものを含有する場合、前記第1の組成物は、該第1の組成物の総重量に対して200重量ppm未満の1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(134a)、有利には該第1の組成物の総重量に対して1から1000重量ppmの間、好ましくは5から500重量ppmの間、特に10から250重量ppmの間の1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(134a)を有し得る。

10

【0057】

同じものを含有する場合、前記第1の組成物は、該第1の組成物の総重量に対して50重量%未満のトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-E)、有利には該第1の組成物の総重量に対して0.1重量%から40重量%の間、好ましくは0.2重量%から30重量%の間、特に0.5重量%から25重量%の間のトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-E)を含み得る。

【0058】

同じものを含有する場合、前記第1の組成物は、該第1の組成物の総重量に対して500重量ppm未満のシス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-Z)、有利には該第1の組成物の総重量に対して1から2000重量ppmの間、好ましくは5から1000重量ppmの間、特に10から500重量ppmの間のシス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-Z)を含み得る。

20

【0059】

同じものを含有する場合、前記第1の組成物は、該第1の組成物の総重量に対して200重量ppm未満のトランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-E)、有利には該第1の組成物の総重量に対して1から1000重量ppmの間、好ましくは5から500重量ppmの間、特に10から250重量ppmのトランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-E)を含み得る。

30

【0060】

同じものを含有する場合、前記第1の組成物は、該第1の組成物の総重量に対して200重量ppm未満のシス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-Z)、有利には該第1の組成物の総重量に対して1から1000重量ppmの間、好ましくは5から500重量ppmの間、特に10から250重量ppmの間のシス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-Z)を含み得る。

【0061】

同じものを含有する場合、前記第1の組成物は、該第1の組成物の総重量に対して1重量%未満の3, 3, 3-トリフルオロプロペン(1243zf)、有利には該第1の組成物の総重量に対して1から5000重量ppmの間、好ましくは5から2000重量ppmの間、特に10から1500重量ppmの間の3, 3, 3-トリフルオロプロペン(1243zf)を含み得る。

40

【0062】

特定の実施態様によれば、前記有機抽出剤は、ハロ炭化水素、アルコール、ケトン、アミン、エステル、エーテル、アルデヒド、ニトリル、カーボネート、チオアルキル、アミド及び複素環からなる群より選択される溶媒である。特に、前記有機抽出剤は、アルコール、ケトン、アミン、エステル及び複素環からなる群より選択される溶媒である。好ましくは、複素環は、4~6員複素環であり、その1, 2又は3環員は、O又はNなどのヘテロ原子である。

【0063】

50

好ましくは、ハロ炭化水素は、ヨードメタン、ブロモエタン、クロロブロモメタン、ヨードエタン、2-ブロモプロパン、ジクロロブロモメタン、2-クロロプロパン、2-ヨードプロパン、ブロモトリクロロメタン、トリクロロアセトアルデヒド、1, 2-ジブロモプロパン、2-ブロモブタン、1, 2-ジクロロプロパン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 2, 3-トリクロロプロペン、1, 2-ジブロモエタン、1-ブロモプロパン、3-ブロモプロペン、1-ブロモ-2-クロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、1-ヨードプロパン、2-ブロモペンタン、1-ブロモ-3-メチルブタン、トリブロモメタン、1-ブロモブタン、1-クロロ-3-ブロモプロパン、1-ブロモペンタン、1, 3-ジクロロプロパン、1-ブロモ-3-フルオロプロパン、1, 2-ジブロモ-1-フルオロエタン、1-ブロモ-1, 2-ジフルオロエチレン、ブロモフルオロメタン、1, 1, 1-トリフルオロ-2-ブロモエタン、1-クロロ-3-フルオロプロパン、1-クロロ-4-フルオロブタン、2-ブロモ-2-メチルプロパン、2-クロロ-2-メチルプロパン、2-ブロモ-2-メチルブタン、2, 3-ジクロロ-2-メチルブタン、1-ヨードブタン、1, 1, 2-トリクロロプロパン、1, 3-ジクロロブタン、2, 3-ジクロロブタン、1, 2, 2-トリクロロプロパン、シス-1, 3-ジクロロプロペン、トランス-1, 3-ジクロロプロペン、1, 3-ジクロロ-トランス-2-ブテン、1, 2-ジクロロ-2-ブテン及び2-クロロ-2-メチルブタンからなる群より選択される。

10

【0064】

好ましくは、アルコールは、メタノール、エタノール、2-プロパノール、2, 2-ジメチル-1-プロパノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、tert-ブタノール、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール、2-クロロ-1-プロパノール、プロパノール、2-アリルオキシエタノール、2-ブタノール、2-アミノフェノール、2-メチル-2-ブタノール、2-エチル-1-ブタノール、イソブタノール、3-ペンタノール、1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-(ジメチルアミノ)-2-プロパノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、2-メトキシ-1-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-クロロエタノール、1, 2-オクタジオール、2-(ジメチルアミノ)エタノール、3-ヘキサノール、2-ヘキサノール、2-エトキシ-1-プロパノール、1-ペンタノール、2-プロポキシエタノール、1-プロポキシ-2-プロパノール、2, 2-ジフルオロエタノール、1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロパノール、4, 4, 4-トリフルオロブタノール、3-フルオロプロパノール、2, 3-ジメチルブタノール及び1-クロロ-2-メチル-2-プロパノールからなる群より選択される。

20

30

【0065】

好ましくは、ケトンは、プロパノン、ブタノン、3-ペンタノン、2-ペンタノン、3, 3-ジメチル-2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、2-ヘキサノン、5-ヘキセン-2-オン、4-メチル-2-ヘキサノン及び1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロパノンからなる群より選択される。

【0066】

好ましくは、アミンは、エチルアミン、イソプロピルアミン、エチルメチルアミン、2-アミノ-2-メチルプロパン、n-プロピルアミン、イソプロピルメチルアミン、ジエチルアミン、2-ブタンアミン、n-メチルプロピルアミン、1-ブチルアミン、ジイソプロピルアミン、3-メチル-2-ブタンアミン、3-ペンチルアミン、n-メチルブチルアミン、1-メトキシ-2-プロパンアミン、2-メトキシエタンアミン、2-メトキシ-1-プロパンアミン、n-ペンチルアミン、n-メチルヒドロキシルアミン、ジプロピルアミン、2-エトキシエタンアミン、n-メチル-1, 2-エタンジアミン、ピリジン、1, 2-ジアミノエタン、1, 2-プロパンジアミン、2-エチルブチルアミン、n-エチルエチレンジアミン、2-メチルピリジン、4-メチル-2-ヘキサンアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、n-エチル-2-ジメチルアミノエチルアミン、1, 3-プロパンジアミン、2-ヘブタンアミン、n, n-ジエチルエチレンジアミン、2, 6-ジメチルピリジン、4-メチルピリジン、n, n'-ジエチル-1, 2-エタン

40

50

ジアミン、ジメチルエタノールアミン及び 1, 1-ジエトキシ-*n*, *n*-ジメチルメタンアミンからなる群より選択される。

【0067】

好ましくは、エステルは、酢酸メチル、酢酸エチル、ギ酸*n*-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸*tert*-ブチル、プロピオン酸エチル、酢酸*sec*-ブチル、ジエチルカーボネート、酢酸*n*-ブチル、ブromo酢酸メチルエステル、ギ酸メチル、ヘキサ酸メチル及びギ酸イソプロピルからなる群より選択される。

【0068】

好ましくは、エーテルは、ジエチルエーテル、2-エトキシプロパン、メチル*tert*-ブチルエーテル、2, 2-ジメトキシプロパン、1-エトキシ-2-メチルプロパン、1, 2-ジメトキシエタン、ジエトキシメタン、1-エトキシブタン、1-メトキシペンタン、1, 2-ジメトキシプロパン、1, 1-ジエトキシエタン、トリメトキシメタン、2-クロロ-1, 1-ジメトキシエタン、2, 2-ジエトキシプロパン、1, 1-ジエトキシプロパン、2-メトキシエタノール、メトキシシクロヘキサン、クロロメトキシメタン、エトキシエタノール、ジ-*n*-ブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1-エトキシヘキサン、1, 1, 1-トリエトキシエタン、1-メトキシ-2-アセトキシプロパン、ジメトキシメタン、エトキシエテン、ジ-*n*-プロピルエーテル、2-メトキシ-1-プロペン、2, 2, 2-トリフルオロエチルメチルエーテル、メチルシクロプロピルエーテル、2-エトキシ-2-メチルプロパン、2-エトキシブタン、*sec*-ブチル*tert*-ブチルエーテル、イソブチル*tert*-ブチルエーテル、1-メトキシ-2-メチルブタン及びイソプロピルイソブチルエーテルからなる群より選択される。

【0069】

好ましくは、アルデヒドは、アセトアルデヒド、イソブタナール、メチルグリオキサール、2-メチルブタナール、2, 6-ジメチル-5-ヘプテナール、ヘキサナール及びエタンジアルからなる群より選択される。

【0070】

好ましくは、ニトリルは、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル及び(メチレンアミノ)アセトニトリルからなる群より選択される。

【0071】

好ましくは、カーボネートは、ジエチルカーボネートである。

【0072】

好ましくは、アミドは、エタンチオアミドを含む。

【0073】

好ましくは、チオアルキルは、エタンチオール、ジメチルスルフィド、2-プロパンチオール、*tert*-ブチルチオール、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール、1-プロパンチオール、ブタンチオール、テトラヒドロチオフェン、1-ペンタンチオール、ジエチルスルフィド、2-ブタンチオール、2-メチル-1-プロパンチオール及び4-メトキシ-2-メチル-2-ブタンチオールからなる群より選択される。

【0074】

好ましくは、複素環は、*n*-エチルモルホリン、1-メチルピペラジン、*n*-メチルモルホリン、2-メチルピラジン、テトラヒドロフラン、1, 3, 5-トリオキサン、ジオキサン、1, 3-ジオキサン、ピペリジン及び2, 6-ジメチルモルホリンからなる群より選択される。ジオキサンは、1, 4-ジオキサンを指す。

【0075】

前記有機抽出剤は、エチルアミン、ブromoフルオロメタン、1-ブromo-1, 2-ジフルオロエチレン、アセトアルデヒド、1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロパノン、1, 1, 1-トリフルオロ-2-ブromoエタン、2, 2, 2-トリフルオロエチルメチルエーテル、イソプロピルアミン、ギ酸メチル、2-メトキシ-1-プロペン、ジエチルエーテル、1, 2-エポキシプロパン、エタンチオール、エトキシエテン、エチルメチルアミン、ジメチルスルフィド、2-クロロプロパン、ブromoエタン、ジメトキシメタン、ヨード

10

20

30

40

50

メタン、2-アミノ-2-メチルプロパン、メチルシクロプロピルエーテル、n-プロピルアミン、イソプロピルメチルアミン、エタンジール、2-クロロ-2-メチルプロパン、2-プロパンチオール、2-エトキシプロパン、メチル-tert-ブチルエーテル、ジエチルアミン、プロパノン、酢酸メチル、4-メトキシ-2-メチル-2-ブタンチオール、2-プロモプロパン、クロロメトキシメタン、2-ブタンアミン、n-メチルプロピルアミン、tert-ブチルチオール、イソブタナール、メタノール、テトラヒドロフラン、1-プロパンチオール、クロロプロモメタン、ギ酸イソプロピル、ジイソプロピルエーテル、3-プロモプロペン、1-プロモプロパン、メチルグリオキサール、ヨードエタン、2-エトキシ-2-メチルプロパン、2-プロモ-2-メチルプロパン、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、1-クロロ-3-フルオロプロパン、1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロパノール、1-ブチルアミン、酢酸エチル、エタノール、ブタノン、ギ酸n-プロピル、2-エトキシブタン、2-プロパノール、アセトニトリル、tert-ブタノール、1-メトキシ-2-メチルブタン、2, 2-ジメトキシプロパン、2-クロロ-2-メチルブタン、1, 2-ジクロロエタン、1-エトキシ-2-メチルプロパン、ジイソプロピルアミン、2-ブタンチオール、1, 2-ジメトキシエタン、3-メチル-2-ブタンアミン、ジエトキシメタン、2-メチル-1-プロパンチオール、酢酸イソプロピル、2-ヨードプロパン、ジ-n-プロピルエーテル、3-ペンチルアミン、n-メチルブチルアミン、2-プロモブタン、ジエチルスルフィド、1-エトキシブタン、1-メトキシ-2-プロパンアミン、2-メチルブタナール、2-メトキシエタンアミン、2, 2-ジフルオロエタノール、1, 2-ジクロロプロパン、プロパノール、酢酸tert-ブチル、プロピオニトリル、トリクロロアセトアルデヒド、2-アリルオキシエタノール、ブタンチオール、1-メトキシペンタン、プロピオン酸エチル、2-ブタノール、1, 2-ジメトキシプロパン、イソプロピルイソブチルエーテル、1-クロロ-4-フルオロブタン、1-プロモ-3-フルオロプロパン、ジオキサン、1-プロモブタン、3-ペンタノン、1, 1-ジエトキシエタン、2-ペンタノン、2-メチル-2-ブタノール、1-ヨードプロパン、2-メトキシ-1-プロパンアミン、トリメトキシメタン、シス-1, 3-ジクロロプロペン、n-ペンチルアミン、3, 3-ジメチル-2-ブタノン、1, 3-ジオキサン、ピペリジン、1-プロモ-2-クロロエタン、イソブタノール、2-プロモ-2-メチルブタン、ジプロピルアミン、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール、2-エトキシエタンアミン、トリエチルフルオロシラン、酢酸sec-ブチル、トランス-1, 3-ジクロロプロペン、2, 2-ジメチル-1-プロパノール、n-メチル-1, 2-エタンジアミン、2, 2-ジエトキシプロパン、1, 3, 5-トリオキサン、ピリジン、n-メチルモルホリン、3-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノン、1, 2-ジアミノエタン、イソブチルtert-ブチルエーテル、2-プロモペンタン、ブチロニトリル、1-ブタノール、2, 3-ジクロロブタン、sec-ブチルtert-ブチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1, 2-プロパンジアミン、2, 6-ジメチル-5-ヘプテナール、1-プロモ-3-メチルブタン、1, 3-ジクロロトランス-2-ブテン、1, 3-ジクロロプロパン、1-(ジメチルアミノ)-2-プロパノール、テトラヒドロチオフェン、3-メチル-3-ペンタノール、1, 2-ジプロモ-1-フルオロエタン、1, 1-ジエトキシプロパン、1, 2, 2-トリクロロプロパン、1-クロロ-2-メチル-2-プロパノール、2-メトキシエタノール、4, 4, 4-トリフルオロブタノール、2-エチルブチルアミン、ジエチルカーボネート、酢酸n-ブチル、1-ペンタンチオール、2-クロロ-1, 1-ジメトキシエタン、2-ヘキサノン、n-エチルエチレンジアミン、3-フルオロプロパノール、5-ヘキセン-2-オン、2, 3-ジクロロ-2-メチルブタン、1, 1-ジエトキシ-n, n-ジメチルメタンアミン、2-メチルピリジン、1-プロモペンタン、2-メトキシ-1-プロパノール、1, 2-ジクロロ-2-ブテン、1-ヨードブタン、ヘキサナール、1-エトキシ-2-プロパノール、1, 2-ジプロモエタン、4-メチル-2-ペンタノール、プロモ酢酸メチルエステル、1, 1, 2-トリクロロプロパン、1, 2-オクタンジオール、4-メチル-2-ヘキサンアミン、ヘキシルアミン、2-クロロ-1-プロパノール、メトキシシクロ

10

20

30

40

50

ヘキサン、2-（ジメチルアミノ）エタノール、1, 3-ジクロロブタン、シクロヘキシルアミン、n-エチル-2-ジメチルアミノエチルアミン、エトキシエタノール、3-ヘキサノール、2-ヘキサノール、2-メチルピラジン、2-エトキシ-1-プロパノール、1-ペンタノール、n-エチルモルホリン、1-メチルピペラジン、1, 3-プロパンジアミン、ジ-n-ブチルエーテル、バレロニトリル、（メチレンアミノ）アセトニトリル、1, 2-ジブromoプロパン、1, 2, 3-トリクロロプロペン、2-ヘプタンアミン、2, 3-ジメチルブタノール、1-エトキシヘキサン、1-クロロ-3-ブromoプロパン、n, n-ジエチルエチレンジアミン、3-フルフラール、2, 6-ジメチルピリジン、4-メチル-2-ヘキサノン、1, 1, 1-トリエトキシエタン、1-メトキシ-2-アセトキシプロパン、4-メチルピリジン、n, n'-ジエチル-1, 2-エタレンジアミン、2, 6-ジメチルモルホリン、2-エチル-1-ブタノール、2-メチル-1-ペンタノール、ヘキサン酸メチル、2-プロボキシエタノール、1-プロボキシ-2-プロパノール又はジメチルエタノールアミンであり得る。

【0076】

用いる有機抽出剤は、前記第1の組成物中に存在する化合物に応じて選択することができる。したがって、有機抽出剤は、特定の組成物について確立された分離係数及び吸収容量に応じて選択することができる。これらの2つの基準に加えて、有機抽出剤の選択は、有機抽出剤のコスト、市場での入手可能性、及びその毒性又は可燃性特性などの他の商業上又は環境上の基準に任意選択的に基づいてもよい。さらに、特定の実施態様によれば、1, 1, 1, 2, 2-ペンタクロロプロパンを精製するための本発明の方法の工程b) 及びc) で用いる蒸留塔の機能を最適化するためには、有機抽出剤の沸点が0℃～200℃、有利には10℃～190℃、好ましくは10℃～180℃、特に10℃～150℃、さらに特に20℃～150℃、優先的には50℃～150℃、さらに一層優先的には75℃～150℃であり得る。

【0077】

好ましい実施態様によれば、前記有機抽出剤は、1. 1以上の分離係数 $S_{1, 2}$ を有し、前記分離係数は式 $S_{1, 2} = (\gamma_{1, s} * P1) / (\gamma_{2, s} * P2)$ （式中、

$\gamma_{1, s}$ は、前記有機抽出剤中1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンの無限希釈の活量係数を表し；

P1は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンの飽和蒸気圧を表し；

$\gamma_{2, s}$ は、前記有機抽出剤中の、1, 1-ジフルオロエタン（152a）、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（134a）、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン（1234ze-E）、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン（1234ze-Z）、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン（1225ye-E）、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン（1225ye-Z）及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン（1243zf）からなる前記少なくとも1種の化合物の無限希釈の活量係数を表し；

P2は、1, 1-ジフルオロエタン（152a）、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（134a）、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン（1234ze-E）、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン（1234ze-Z）、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン（1225ye-E）、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン（1225ye-Z）及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン（1243zf）からなる前記少なくとも1種の化合物の飽和蒸気圧を表す）により計算される。

【0078】

分離係数 $S_{1, 2}$ は、有利には1. 2以上、好ましくは1. 4以上、さらに優先的には1. 5以上、特に1. 8以上、さらに特に1. 9以上である。

【0079】

好ましい実施態様によれば、前記有機抽出剤は、0. 20以上の吸収容量 $C_{2, s}$ を有し、前記吸収容量は式 $C_{2, s} = 1 / (\gamma_{2, s})$ （式中、 $\gamma_{2, s}$ は、前記有機抽出剤

中の、1, 1-ジフルオロエタン (1 5 2 a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (1 3 4 a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-Z) 及び 3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 4 3 z f) からなる前記少なくとも 1 種の化合物の無限希釈の活量係数を表す) により計算される。吸収容量 $C_{2, s}$ は、有利には 0.40 以上、好ましくは 0.60 以上、さらに優先的には 0.80 以上、特に 0.90 以上、さらに特に 1.0 以上、優先的には 1.05 以上である。

【0080】

したがって、前記有機抽出剤は、1.1 以上、有利には 1.2 以上、好ましくは 1.4 以上、さらに優先的には 1.5 以上、特に 1.8 以上、さらに特に 1.9 以上の分離係数 $S_{1, 2}$; 及び 0.20 以上、有利には 0.4 以上、好ましくは 0.60 以上、さらに優先的には 0.80 以上、特に 0.90 以上、さらに特に 1.0 以上、優先的には 1.05 以上の吸収容量 $C_{2, s}$ を有し得る。

【0081】

前記第 1 の組成物は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン (2 4 5 c b) と、1, 1-ジフルオロエタン (1 5 2 a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (1 3 4 a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-Z) 及び 3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 4 3 z f) からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物とを含む共沸又は共沸様組成物であり得る。

【0082】

前記第 1 の組成物は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン (2 4 5 c b) と、1, 1-ジフルオロエタン (1 5 2 a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (1 3 4 a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-Z) 及び 3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 4 3 z f) からなる群より選択される少なくとも 2 種、少なくとも 3 種、少なくとも 4 種、少なくとも 5 種、少なくとも 6 種又は全種の化合物とを含む共沸又は共沸様組成物であり得る。第 1 の共沸又は共沸様組成物中の各化合物の含有量は、上記の通りである。

【0083】

前記第 1 の組成物中の除去すべき化合物 (単数又は複数) に応じて、前記分離係数及び前記吸収容量は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン (2 4 5 c b) と、1, 1-ジフルオロエタン (1 5 2 a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (1 3 4 a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-Z) 及び 3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 4 3 z f) からなる群より選択される化合物のうち 1 種とからなる特定のバイナリーカップル (binary couple) について計算され得る。したがって、抽出蒸留工程 b) における使用に適した前記有機抽出剤を選択するには、例えば、前記第 1 の組成物が 1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン (2 4 5 c b) 及びトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-E) を含むのであれば、これらの 2 種の化合物バイナリーカップルについて、分離係数及び吸収容量を計算する。分離係数 $S_{1, 2}$ は、2 種以上の化合物を分離する有機抽出剤の容量を決定することを可能に

10

20

30

40

50

する。吸収容量 $C_{2, s}$ は、対象としている化合物間の分離を得るのに使用される溶媒の量を決定することを可能にする。以下に詳述するすべての第 1 の組成物について、前記有機抽出剤は、1. 1 以上、有利には 1. 2 以上、好ましくは 1. 4 以上、さらに優先的には 1. 5 以上、特に 1. 8 以上、さらに特には 1. 9 以上の分離係数 $S_{1, 2}$ を有し得、かつ／又は前記有機抽出剤は、0. 20 以上、有利には 0. 4 以上、好ましくは 0. 5 以上、さらに優先的には 0. 8 以上、特に 0. 9 以上、さらに特には 1. 0 以上、優先的には 1. 05 以上の吸収容量 $C_{2, s}$ を有し得る。

【0084】

特に、前記第 1 の組成物は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン (245cb) とトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1234ze-E) とを含む共沸又は共沸様組成物であり得る。この特定の組成物中の各化合物の含有量は、各化合物の個々の含有量に関して上に示した通りである。前記共沸又は共沸様組成物は、-30℃～50℃の温度で得ることができる。前記共沸又は共沸様組成物は、0. 5 bar～10 bar の圧力の場合に得ることができる。前記共沸又は共沸様組成物は、該共沸又は共沸様組成物の総重量に対する 1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン (245cb) の重量含有量 (weight content) として得られる。したがって、第 2 の組成物は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン (245cb) と、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1234ze-E) と、前記有機抽出剤とを含み得る。前記有機抽出剤は、1. 5 以上の分離係数 $S_{1, 2}$ を有してもよく、前記分離係数は、式 $S_{1, 2} = (\gamma_{1, s} * P1) / (\gamma_{2, s} * P2)$ (式中、 $\gamma_{1, s}$ は、前記有機抽出剤に対する 1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンの活量係数を表し、 $P1$ は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンの飽和蒸気圧を表し、 $\gamma_{2, s}$ は、前記有機抽出剤中トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの無限希釈の活量係数を表し、 $P2$ は、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの飽和蒸気圧を表す) により計算される。前記有機抽出剤は、0. 6 以上の吸収容量 $C_{2, s}$ を有してもよく、前記吸収容量は、式 $C_{2, s} = 1 / (\gamma_{2, s})$ (式中、 $\gamma_{2, s}$ は、前記有機抽出剤中の無限希釈の活量係数を表す) により計算される。したがって、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン (245cb) とトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1234ze-E) とを含む第 1 の共沸又は共沸様組成物を分離するためには、1. 5 以上の分離係数 $S_{1, 2}$ 及び 0. 6 以上の吸収容量 $C_{2, s}$ を有する有機抽出剤を使用することができ；前記有機抽出剤は例えば、エチルアミン、アセトアルデヒド、イソプロピルアミン、ギ酸メチル、ジエチルエーテル、1, 2-エポキシプロパン、エチルメチルアミン、ジメトキシメタン、2-アミノ-2-メチルプロパン、メチルシクロプロピルエーテル、*n*-プロピルアミン、イソプロピルメチルアミン、2-エトキシプロパン、メチル-*t*-ブチルエーテル、ジエチルアミン、プロパノン、酢酸メチル、4-メトキシ-2-メチル-2-ブタンチオール、2-ブタンアミン、*n*-メチルプロピルアミン、イソブタナール、テトラヒドロフラン、ギ酸イソプロピル、ジイソプロピルエーテル、2-エトキシ-2-メチルプロパン、1-ブチルアミン、酢酸エチル、ブタノン、ギ酸 *n*-プロピル、2-エトキシブタン、1-メトキシ-2-メチルブタン、2, 2-ジメトキシプロパン、1-エトキシ-2-メチルプロパン、ジイソプロピルアミン、1, 2-ジメトキシエタン、3-メチル-2-ブタンアミン、ジエトキシメタン、酢酸イソプロピル、ジ-*n*-プロピルエーテル、3-ペンチルアミン、*n*-メチルブチルアミン、1-エトキシブタン、1-メトキシ-2-プロパンアミン、2-メチルブタナール、2-メトキシエタンアミン、酢酸 *t*-*tert*-ブチル、プロピオニトリル、2-アリルオキシエタノール、1-メトキシペンタン、プロピオン酸エチル、1, 2-ジメトキシプロパン、ジオキサン、3-ペンタノン、1, 1-ジエトキシエタン、2-ペンタノン、2-メトキシ-1-プロパンアミン、トリメトキシメタン、*n*-ペンチルアミン、3, 3-ジメチル-2-ブタノン、1, 3-ジオキサン、ピペリジン、ジプロピルアミン、2-エトキシエタンアミン、酢酸 *sec*-ブチル、*n*-メチル-1, 2-エタングアミン、2, 2-ジエトキシプロパン、ピリジン、4-メチル-2-ペンタノン、1, 2-ジアミノエ

10

20

30

40

50

タン、ブチロニトリル、sec-ブチルtert-ブチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1, 2-プロパンジアミン、2, 6-ジメチル-5-ヘプテナール、1-(ジメチルアミノ)-2-プロパノール、3-メチル-3-ペンタノール、1, 1-ジエトキシプロパン、2-エチルブチルアミン、ジエチルカーボネート、酢酸n-ブチル、2-ヘキサノン、n-エチルエチレンジアミン、5-ヘキセン-2-オン、2-メチルピリジン、2-メトキシ-1-プロパノール、ヘキサナール、1-エトキシ-2-プロパノール、4-メチル-2-ヘキサナミン、ヘキシルアミン、メトキシシクロヘキサン、2-(ジメチルアミノ)エタノール、シクロヘキシルアミン、n-エチル-2-ジメチルアミノエチルアミン、エトキシエタノール、2-メチルピラジン、2-エトキシ-1-プロパノール、1-メチルピペラジン、1, 3-プロパンジアミン、ジ-n-ブチルエーテル、バレロニトリル、2-ヘプタンアミン、1-エトキシヘキサン、n, n-エチルエチレンジアミン、2, 6-ジメチルピリジン、4-メチル-2-ヘキサノン、1, 1, 1-トリエトキシエタン、1-メトキシ-2-アセトキシプロパン、4-メチルピリジン、n, n'-ジエチル-1, 2-エタンジアミン、2, 6-ジメチルモルホリン、ヘキサン酸メチル、2-プロポキシエタノール又は1-プロポキシ-2-プロパノールである。

10

【0085】

有利には、前記有機抽出剤は、1.8以上の分離係数 S_1 , S_2 及び/又は0.8以上の吸収容量 C_2 , S を有する。前記有機抽出剤は、例えばエチルアミン、イソプロピルアミン、エチルメチルアミン、2-アミノ-2-メチルプロパン、n-プロピルアミン、イソプロピルメチルアミン、ジエチルアミン、プロパノン、2-ブタンアミン、n-メチルプロピルアミン、テトラヒドロフラン、1-ブチルアミン、酢酸エチル、ブタノン、1, 2-ジメトキシエタン、3-メチル-2-ブタンアミン、3-ペンチルアミン、n-メチルブチルアミン、1-メトキシ-2-プロパンアミン、2-メトキシエタンアミン、プロピオン酸エチル、ジオキサン、3-ペンタノン、2-ペンタノン、2-メトキシ-1-プロパンアミン、トリメトキシメタン、n-ペンチルアミン、3, 3-ジメチル-2-ブタノン、1, 3-ジオキサン、ピペリジン、2-エトキシエタンアミン、n-メチル-1, 2-エタンジアミン、1, 2-ジアミノエタン、ブチロニトリル、1-メトキシ-2-プロパノール、1, 2-プロパンジアミン、1-(ジメチルアミノ)-2-プロパノール、2-エチルブチルアミン、ジエチルカーボネート、酢酸n-ブチル、2-ヘキサノン、n-エチルエチレンジアミン、2-メトキシ-1-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、4-メチル-2-ヘキサナミン、ヘキシルアミン、メトキシシクロヘキサン、2-(ジメチルアミノ)エタノール、シクロヘキシルアミン、n-エチル-2-ジメチルアミノエチルアミン、2-エトキシ-1-プロパノール、1-メチルピペラジン、1, 3-プロパンジアミン、バレロニトリル、2-ヘプタンアミン、n, n-ジエチルエチレンジアミン、4-メチル-2-ヘキサノン、1-メトキシ-2-アセトキシプロパン、4-メチルピリジン、n, n'-ジエチル-1, 2-エタンジアミン、2, 6-ジメチルモルホリン、ヘキサン酸メチル、2-プロポキシエタノール又は1-プロポキシ-2-プロパノールである。

20

30

【0086】

好ましくは、前記有機抽出剤は、1.9以上の分離係数 S_1 , S_2 及び/又は0.9以上の吸収容量 C_2 , S を有する。前記有機抽出剤は、例えばエチルアミン、イソプロピルアミン、エチルメチルアミン、2-アミノ-2-メチルプロパン、n-プロピルアミン、イソプロピルメチルアミン、ジエチルアミン、プロパノン、2-ブタンアミン、n-メチルプロピルアミン、テトラヒドロフラン、1-ブチルアミン、酢酸エチル、ブタノン、1, 2-ジメトキシエタン、3-メチル-2-ブタンアミン、3-ペンチルアミン、n-メチルブチルアミン、1-メトキシ-2-プロパンアミン、2-メトキシエタンアミン、プロピオン酸エチル、ジオキサン、3-ペンタノン、2-ペンタノン、2-メトキシ-1-プロパンアミン、n-ペンチルアミン、3, 3-ジメチル-2-ブタノン、1, 3-ジオキサン、ピペリジン、2-エトキシエタンアミン、n-メチル-1, 2-エタンジアミン、1, 2-ジアミノエタン、1, 2-プロパンジアミン、1-(ジメチルアミノ)-2-ブ

40

50

ロパノール、2-エチルブチルアミン、酢酸n-ブチル、2-ヘキサノン、n-エチルエチレンジアミン、1-エトキシ-2-プロパノール、4-メチル-2-ヘキサミン、ヘキシルアミン、2-(ジメチルアミノ)エタノール、シクロヘキシルアミン、n-エチル-2-ジメチルアミノエチルアミン、2-エトキシ-1-プロパノール、1-メチルピペラジン、1, 3-プロパンジアミン、2-ヘプタンアミン、n, n-ジエチルエチレンジアミン、1-メトキシ-2-アセトキシプロパン、4-メチルピリジン、n, n'-ジエチル-1, 2-エタンジアミン、2, 6-ジメチルモルホリン、ヘキサン酸メチル又は1-プロポキシ-2-プロパノールである。

【0087】

好ましくは、前記有機抽出剤は、エチルアミン、イソプロピルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、プロパノン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、ブタノン、3-ペンチルアミン、2-メトキシエタンアミン、ジオキサン、3-ペンタノン、2-ペンタノン、n-ペンチルアミン、1, 3-ジオキサン、1, 2-ジアミノエタン、1, 2-プロパンジアミン、2-メトキシエタノール、酢酸n-ブチル及び1-エトキシ-2-プロパノールからなる群より選択される。特に、有機抽出剤は、エチルアミン、イソプロピルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、プロパノン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、ブタノン、3-ペンチルアミン、2-メトキシエタンアミン、ジオキサン、3-ペンタノン、2-ペンタノン、n-ペンチルアミン、1, 3-ジオキサン、1, 2-ジアミノエタン、1, 2-プロパンジアミン、2-メトキシエタノール、酢酸n-ブチル及び1-エトキシ-2-プロパノールからなる群より選択される。さらに特には、前記有機抽出剤は、エチルアミン、イソプロピルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、ブタノン、3-ペンチルアミン、2-メトキシエタンアミン、ジオキサン、2-ペンタノン、n-ペンチルアミン、1, 3-ジオキサン、1, 2-ジアミノエタン、1, 2-プロパンジアミン及び1-エトキシ-2-プロパノールからなる群より選択される。

【0088】

特定の実施態様によれば、前記第1の組成物は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン(245cb)とシス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-Z)とを含む共沸又は共沸様組成物であり得る。この特定の組成物中の各化合物の含有量は、各化合物の個々の含有量に関して上に示した通りである。したがって、第2の組成物は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン(245cb)と、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-Z)と、1. 1以上、有利には1. 2以上、好ましくは1. 4以上、さらに優先的には1. 5以上、特に1. 8以上、さらに特には1. 9以上の分離係数 $S_{1, 2}$ を好ましくは有する前記有機抽出剤とを含んでもよく；かつ／又は前記有機抽出剤は、0. 20以上、有利には0. 4以上、好ましくは0. 5以上、さらに優先的には0. 8以上、特に0. 9以上、さらに特には1. 0以上、優先的には1. 05以上の吸収容量 $C_{2, s}$ を有してもよい。前記有機抽出剤は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン(245cb)とトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-E)とを含む第1の組成物について上で定義した通りである。

【0089】

特定の実施態様によれば、前記第1の組成物は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン(245cb)と1, 1-ジフルオロエタン(152a)とを含む共沸又は共沸様組成物であり得る。この特定の組成物中の各化合物の含有量は、各化合物の個々の含有量に関して上に示した通りである。したがって、第2の組成物は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン(245cb)と、1, 1-ジフルオロエタン(152a)と、1. 1以上、有利には1. 2以上、好ましくは1. 4以上、さらに優先的には1. 5以上、特に1. 8以上、さらに特には1. 9以上の分離係数 $S_{1, 2}$ を好ましくは有する前記有機抽出剤とを含んでもよく；かつ／又は前記有機抽出剤は、0. 20以上、有利には0. 4以上、好ましくは0. 5以上、さらに優先的には0. 8以上、特に0. 9以上の吸収

10

20

30

40

50

容量 $C_{2, s}$ を有してもよい。前記有機抽出剤は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン (245cb) とトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1234ze-E) とを含む第1の組成物について上で定義した通りである。

【0090】

特定の実施態様によれば、前記第1の組成物は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン (245cb) と、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (134a) とを含む共沸又は共沸様組成物であってもよい。この特定の組成物中の各化合物の含有量は、各化合物の個々の含有量に関して上に示した通りである。したがって、第2の組成物は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン (245cb) と、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (134a) と、1.1以上、有利には1.2以上、好ましくは1.4以上、さらに優先的には1.5以上、特に1.8以上、さらに特には1.9以上の分離係数 $S_{1, 2}$ を好ましくは有する前記有機抽出剤とを含んでもよく；かつ／又は前記有機抽出剤は、0.20以上、有利には0.4以上、好ましくは0.5以上、さらに優先的には0.8以上、特に0.9以上の吸収容量 $C_{2, s}$ を有してもよい。前記有機抽出剤は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン (245cb) とトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1234ze-E) とを含む第1の組成物について上で定義した通りである。

10

【0091】

特定の実施態様によれば、前記第1の組成物は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン (245cb) とトランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1225ye-E) とを含む共沸又は共沸様組成物であってもよい。この特定の組成物中の各化合物の含有量は、各化合物の個々の含有量に関して上に示した通りである。したがって、第2の組成物は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン (245cb) と、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1225ye-E) と、1.1以上、有利には1.2以上、好ましくは1.4以上、さらに優先的には1.5以上、特に1.8以上、さらに特には1.9以上の分離係数 $S_{1, 2}$ を好ましくは有する前記有機抽出剤とを含んでもよく；かつ／又は前記有機抽出剤は、0.20以上、有利には0.4以上、好ましくは0.5以上、さらに優先的には0.8以上、特に0.9以上の吸収容量 $C_{2, s}$ を有してもよい。前記有機抽出剤は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン (245cb) とトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1234ze-E) とを含む第1の組成物について上で定義した通りである。

20

30

【0092】

特定の実施態様によれば、前記第1の組成物は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン (245cb) と、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1225ye-Z) とを有する共沸又は共沸様組成物であってもよい。この特定の組成物中の各化合物の含有量は、各化合物の個々の含有量に関して上に示した通りである。したがって、第2の組成物は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン (245cb) と、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1225ye-Z) と、1.1以上、有利には1.2以上、好ましくは1.4以上、さらに優先的には1.5以上、特に1.8以上、さらに特には1.9以上の分離係数 $S_{1, 2}$ を好ましくは有する前記有機抽出剤とを含んでもよく；かつ／又は前記有機抽出剤は、0.20以上、有利には0.4以上、好ましくは0.5以上、さらに優先的には0.8以上、特に0.9以上の吸収容量 $C_{2, s}$ を有してもよい。前記有機抽出剤は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン (245cb) とトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1234ze-E) とを含む第1の組成物について上で定義した通りである。

40

【0093】

特定の実施態様によれば、前記第1の組成物は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン (245cb) と、3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1243zf) とを含む共沸又は共沸様組成物であってもよい。この特定の組成物中の各化合物の含有量は、各化合物の個々の含有量に関して上に示した通りである。したがって、第2の組成物は、1

50

、1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン(245cb)と、3, 3, 3-トリフルオロプロペン(1243zf)と、1. 1以上、有利には1. 2以上、好ましくは1. 4以上、さらに優先的には1. 5以上、特に1. 8以上、さらに特には1. 9以上の分離係数 $S_{1, 2}$ を好ましくは有する前記有機抽出剤とを含んでもよく；かつ／又は前記有機抽出剤は、0. 20以上、有利には0. 4以上、好ましくは0. 5以上、さらに優先的には0. 8以上、特に0. 9以上の吸収容量 $C_{2, s}$ を有してもよい。前記有機抽出剤は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン(245cb)とトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-E)とを含む第1の組成物について上で定義した通りである。

【0094】

好ましい実施態様によれば、有機抽出剤と、1, 1-ジフルオロエタン(152a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(134a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-Z)及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン(1243zf)からなる群より選択される前記少なくとも1種の化合物とを含む前記第3の組成物を蒸留して、有機抽出剤と、1, 1-ジフルオロエタン(152a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(134a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-Z)及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン(1243zf)からなる群より選択される前記少なくとも1種の化合物とを分離することができる。

【0095】

特定の実施態様によれば、本発明の方法の工程b)で分離された、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを含む流れは、回収され、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの製造方法において使用される。好ましくは、本実施態様において、微量の有機抽出剤が1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを含む流れ中に存在する。好ましくは、有機抽出剤は、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの製造方法において使用される触媒の性能を損なわないように選択される。

【0096】

したがって、本発明の方法は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを精製することを可能にする。有利には、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを含む、本発明の精製方法の工程b)で得られた流れ中の、1, 1-ジフルオロエタン(152a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(134a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-Z)及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン(1243zf)からなる群より選択される少なくとも1種の化合物の含有量は、前記第1の組成物中の含有量より少ない。例えば、いずれか1種の化合物の含有量を、50%、有利には75%、好ましくは90%、特に95%、さらに特には98%減らすことができる。有利には、1, 1-ジフルオロエタン(152a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(134a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-Z)及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン(1243zf)からなる群より選択される少なくとも2種、少なくとも3種、少なくとも4種、少なくとも5種又は全種の化合物の含有量は、50%、有利には75%

、好ましくは90%、特に95%、さらに特には98%減らすことができる。好ましくは、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを含む、本発明の精製方法の工程b)で得られた流れは、1, 1-ジフルオロエタン(152a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(134a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-Z)及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン(1243zf)からなる群より選択される少なくとも1種、少なくとも2種、少なくとも3種、少なくとも4種、少なくとも5種又は全種の化合物を、この(又はこれらの)化合物が前記第1の組成物中に存在している場合、含まない。特に、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを含む、本発明の精製方法の工程b)で得られた流れは、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-E)を含まなくてもよい。用語「含まない」とは、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを含む流れが、対象としている化合物を該流れの総重量に対して50ppm未満、有利には20ppm未満、好ましくは10ppm未満含むことを意味する。

10

【0097】

好ましい実施態様によれば、本発明の精製方法の工程a)で使用される前記第1の組成物は、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234yf)の組成物から得られる。2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234yf)組成物は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを精製するための本発明の方法において使用される前に、事前に精製され得る。したがって、本発明の方法は、工程a)の前に、以下の工程：

20

i') 2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンと、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンと、1, 1-ジフルオロエタン(152a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(134a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-Z)及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン(1243zf)からなる群より選択される少なくとも1種の化合物と、任意選択か否かに関わらず、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの沸点より低い沸点を有する不純物とを含む組成物Aの実施；

30

ii') 任意選択か否かに関わらず、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの前記組成物の蒸留を行って、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの沸点より低い沸点を有する不純物を塔上部で取り除き、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンと、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンと、1, 1-ジフルオロエタン(152a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(134a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-Z)及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン(1243zf)からなる群より選択される少なくとも1種の化合物とを含む、蒸留塔の底部で回収された第1の流れを形成する工程；

40

iii') 工程ii')において蒸留塔の底部で回収された前記第1の流れ又は組成物Aの蒸留を行って、蒸留塔上部で2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンを含む第2の流れを回収する工程、並びに、蒸留塔底部で1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンと、1, 1-ジフルオロエタン(152a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(134a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-E)

50

)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e - Z) 及び 3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 4 3 z f) からなる群より選択される少なくとも1種の化合物とを含む、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを精製するための本発明による方法の工程 a) において使用される、前記第1の組成物に対応する第3の流れを回収する工程を含み得る。

【0098】

2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの沸点を下回る沸点を有する前記不純物は、トリフルオロメタン (F 2 3)、モノフルオロメタン (F 4 1)、ジフルオロメタン (F 3 2)、ペンタフルオロエタン (F 1 2 5)、1, 1, 1-トリフルオロエタン (F 1 4 3 a)、トリフルオロプロピン又は1-クロロ-ペンタフルオロエタン (F 1 1 5) であり得る。

10

【0099】

第2の態様によれば、本発明は、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの製造方法を提供する。さらに、本発明の方法は、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの製造中に生成した1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンの精製も含み得る。したがって、本発明は、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの製造方法であって、以下の工程：

A) 触媒の存在下での、式 $CX(Y)_2 - CX(Y)_m - CH_mXY$ (I) (式中、X及びYは独立に、H、F又はClを表し、 $m=0$ 又は1である) の化合物のフッ素化；及び／又は触媒の存在下での、式 $(CX_nY_{3-n})CH_pX_{1-p}CH_mX_{2-m}$ (II) (式中、Xは、互いに独立にCl、F、I又はBrであり、Yは、互いに独立にH、Cl、F、I又はBrであり；nは、1、2又は3であり；mは、0、1又は2であり；pは、0又は1である) の化合物のフッ素化；

20

B) 2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンと、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンと、1, 1-ジフルオロエタン (1 5 2 a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (1 3 4 a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e - E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e - Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e - E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e - Z) 及び 3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 4 3 z f) からなる群より選択される少なくとも1種の化合物とを含む流れの回収；

30

C) 工程B)で回収された流れの蒸留と、蒸留塔上部での2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンを含む流れ、並びに、蒸留塔底部での1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンと、1, 1-ジフルオロエタン (1 5 2 a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (1 3 4 a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e - E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e - Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e - E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e - Z) 及び 3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 4 3 z f) からなる群より選択される少なくとも1種の化合物とを含む流れの回収；

40

D) 工程C)において蒸留塔の底部で回収された流れを用いる、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを精製するための本発明による方法の実施；並びに

E) 工程D)において実施された方法の工程b)で形成された、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを含む流れの工程A)へのリサイクル、又は工程D)において実施された1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンの精製方法の工程b)で形成された、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを含む流れのフッ化水素酸の存在下若しくは非存在下での脱フッ化水素を含む、製造方法を提供する。

【0100】

50

工程 A) の反応は、フッ化水素酸の存在下で実施されてもよい。

【0101】

1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを含む、工程 D) を実施するのに使用される流れは、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンの精製方法に関連して上に記載した前記第 1 の組成物に対応し得る。1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを含む、工程 C) において蒸留塔の底部で得られ、かつ、工程 D) を実施するのに使用される流れはまた、1, 1-ジフルオロエタン (152a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (134a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1234ze-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1234ze-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1225ye-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1225ye-Z) 及び 3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1243zf) からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物を含み得る。

10

【0102】

好ましい実施態様によれば、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの製造方法は、以下の工程：

A) 触媒の存在下での、式 $CX(Y)_2 - CX(Y)_m - CH_mXY$ (I) (式中、X 及び Y は独立に、H、F 又は Cl を表し、 $m = 0$ 又は 1 である) の化合物のフッ素化；並びに／又は触媒の存在下での、式 $(CX_nY_{3-n})CH_pX_{1-p}CH_mX_{2-m}$ (II) (式中、X は、互いに独立に Cl、F、I 又は Br であり、Y は、互いに独立に H、Cl、F、I 又は Br であり；n は、1、2 又は 3 であり；m は、0、1 又は 2 であり；p は、0 又は 1 である) の化合物のフッ素化；

20

B) 2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンと、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンと、1, 1-ジフルオロエタン (152a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (134a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1234ze-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1234ze-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1225ye-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1225ye-Z) 及び 3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1243zf) からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物とを含む流れの回収；

30

C) 工程 B) で回収された流れの蒸留と、蒸留塔上部での 2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンを含む流れ、並びに、蒸留塔底部での 1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンと、1, 1-ジフルオロエタン (152a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (134a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1234ze-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1234ze-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1225ye-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1225ye-Z) 及び 3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1243zf) からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物とを含む流れの回収；

40

D) 工程 C) において蒸留塔の底部で回収された流れを用いる、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを精製するための方法であって、以下の工程：

a) 1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンと、1, 1-ジフルオロエタン (152a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (134a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1234ze-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1234ze-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1225ye-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1225ye-Z) 及び 3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1243zf) からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物とを含む流れを、少なくとも 1 種の有機抽出剤と接触させ、第 2 の組成物を形成する工程；

b) 前記第 2 の組成物の抽出蒸留を行って、

50

i) 前記有機抽出剤と、1, 1-ジフルオロエタン (1 5 2 a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (1 3 4 a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-Z) 及び 3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 4 3 z f) からなる群より選択される少なくとも1種の化合物とを含む第3の組成物；並びに

i i) 1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを含む流れを形成し、かつ、分離する工程；

c) 前記第3の組成物の回収、並びに、前記有機抽出剤と、1, 1-ジフルオロエタン (1 5 2 a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (1 3 4 a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-Z) 及び 3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 4 3 z f) からなる群より選択される前記少なくとも1種の化合物との間の分離；

E) 工程D)において実施された精製方法の工程b)で形成及び回収された、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを含む流れの工程A)へのリサイクル、又は工程D)において実施された1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンの精製方法の工程b)で形成された、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを含む流れのフッ化水素酸の存在下若しくは非存在下での脱フッ化水素を含む。

【0103】

特定の実施態様によれば、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの製造方法の工程B)で回収された流れは、フッ化水素酸を含み得る。この場合、工程C)の前に、工程B)で回収された流れを予備蒸留B1')に供して、蒸留塔の底部でHFを除去することができる。2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンと、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンと、1, 1-ジフルオロエタン (1 5 2 a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (1 3 4 a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-Z) 及び 3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 4 3 z f) からなる群より選択される少なくとも1種の化合物とを含む流れは、蒸留塔の上部で回収される。その後、蒸留塔の上部で回収された上記の流れは、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの製造方法の工程C)に供される。

【0104】

特定の実施態様によれば、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの製造方法の工程B)で回収された流れは、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの沸点を下回る沸点を有する不純物も含み得る。この場合、工程C)の前に、工程B)で回収された流れを、工程B1')に続く予備蒸留B2')に供し、蒸留塔の上部で2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの沸点を下回る沸点を有する前記不純物を除去し、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンと、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンと、1, 1-ジフルオロエタン (1 5 2 a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (1 3 4 a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-Z) 及び 3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 4 3 z f) からなる群より選択される少なくとも1種の、蒸留塔の底部で回収された化合物とを含む第1の流れを形成することができる。その

10

20

30

40

50

後、蒸留塔の底部で回収された上記の流れを2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの製造方法の工程C)に供する。

【0105】

特定の実施態様によれば、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの製造方法の工程B)で回収された流れは、HClも含み得る。塩酸は、本発明の方法の他の工程とは無関係に、工程B1'の前又は後に蒸留によって回収することができる。

【0106】

より具体的には、工程A)は、1, 1, 2, 3-テトラクロロプロペン、2, 3, 3, 3-テトラクロロプロペン、1, 1, 3, 3-テトラクロロプロペン、1, 3, 3, 3-テトラクロロプロペン、1, 1, 1, 2, 3-ペンタクロロプロパン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパン、1, 1, 2, 2, 3-ペンタクロロプロパン、1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパン、2-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン、1-クロロ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパン及び1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを用いて、好ましくは1, 1, 1, 2, 3-ペンタクロロプロパン、1, 1, 2, 3-テトラクロロプロペン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン及び/又は2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペンをを用いて、特に1, 1, 1, 2, 3-ペンタクロロプロパン(240db)を用いて実施される。

【0107】

図1aは、本発明の特定の実施態様に従って1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンの精製方法を実施するための装置の単純化した構成を概略的に表す。式 $CX(Y)_2 - CX(Y)_m - CH_mXY$ (式中、X及びYは独立に、H、F又はClを表し、 $m=0$ 又は1である)の化合物の触媒の存在下でのフッ素化反応及び/又は式 $(CX_nY_{3-n})CH_pX_{1-p}CH_mX_{2-m}$ (II)の化合物の触媒の存在下でのフッ素化から得られる混合物が、1で得られる。この特定の実施態様において、該混合物は、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンと、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンと、1, 1-ジフルオロエタン(152a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(134a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-Z)及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン(1243zf)からなる群より選択される少なくとも1種の化合物と、2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの沸点を下回る沸点を有する不純物を含む。この混合物は、パイプ10を通して蒸留塔2に移される。2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンの沸点を下回る沸点を有する不純物は、蒸留塔2の上部で回収され、パイプ11を通して焼却炉又は精製装置7に運ばれる。蒸留塔の底部で得られ、混合物の他の成分を含む残留物は、パイプ12を通して第2の蒸留塔3に運ばれる。3で行われる蒸留は、混合物の他の成分から2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンを分離するために行われる。したがって、蒸留操作条件は、この目的に適している。2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンは、蒸留塔の上部で回収され、パイプ17を通して、例えば蒸留塔など、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの精製を終了させることができる精製装置4に運ばれる。蒸留塔3の底部で回収された混合物は、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンと、1, 1-ジフルオロエタン(152a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(134a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン(1234ze-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン(1225ye-Z)及び3, 3, 3-トリフルオロプロペン(1243zf)からなる群より選択される少なくとも1種の化合物とを特に含む。この混合物は、パイプ13を通して抽出蒸留装置5に運ばれ、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを以下の化合物

10

20

30

40

50

：1，1－ジフルオロエタン（152a）、1，1，1，2－テトラフルオロエタン（134a）、トランス－1，3，3，3－テトラフルオロ－1－プロペン（1234ze－E）、シス－1，3，3，3－テトラフルオロ－1－プロペン（1234ze－Z）、トランス－1，2，3，3，3－ペンタフルオロプロペン（1225ye－E）、シス－1，2，3，3，3－ペンタフルオロプロペン（1225ye－Z）及び3，3，3－トリフルオロプロペン（1243zf）

のうち少なくとも1種の化合物から分離し、特にトランス－1，3，3，3－テトラフルオロ－1－プロペンを分離する。抽出蒸留装置5には、本特許出願に記載の方法に従って選択された有機抽出剤19が供給される。1，1，1，2，2－ペンタフルオロプロパンは、抽出蒸留装置5の上部で回収され、パイプ8を通過して、2，3，3，3－テトラフルオロ－1－プロペンを製造するための装置18に運ばれる。抽出蒸留装置5の底部で回収された混合物は、有機抽出剤19と、以下の化合物：1，1－ジフルオロエタン（152a）、1，1，1，2－テトラフルオロエタン（134a）、トランス－1，3，3，3－テトラフルオロ－1－プロペン（1234ze－E）、シス－1，3，3，3－テトラフルオロ－1－プロペン（1234ze－Z）、トランス－1，2，3，3，3－ペンタフルオロプロペン（1225ye－E）、シス－1，2，3，3，3－ペンタフルオロプロペン（1225ye－Z）及び3，3，3－トリフルオロプロペン（1243zf）のうち少なくとも1種の化合物、とりわけトランス－1，3，3，3－テトラフルオロ－1－プロペンとを特に含む。抽出蒸留装置5の底部で回収された混合物は、14のパイプを通過して、存在する他の化合物から有機抽出剤を分離するための蒸留装置6に運ばれる。有機抽出剤は、蒸留装置の底部で回収され、パイプ15を通過して抽出蒸留装置5にリサイクルされる。蒸留装置6の上部で回収された化合物は、パイプ16を通過してパイプ11に運ばれ、7で焼却又は精製される。

【0108】

1で提供される混合物は、2，3，3，3－テトラフルオロ－1－プロペンの沸点を下回る沸点を有する不純物を含まない。この場合、図1bに示すように、混合物は、パイプ10を通過して蒸留塔3に運ばれ、図1aに関連して上述したように処理される。図1cに示す別の特定の実施態様では、混合物1は、1，1，1，2，2－ペンタフルオロプロパンと、以下の化合物：1，1－ジフルオロエタン（152a）、1，1，1，2－テトラフルオロエタン（134a）、トランス－1，3，3，3－テトラフルオロ－1－プロペン（1234ze－E）、シス－1，3，3，3－テトラフルオロ－1－プロペン（1234ze－Z）、トランス－1，2，3，3，3－ペンタフルオロプロペン（1225ye－E）、シス－1，2，3，3，3－ペンタフルオロプロペン（1225ye－Z）及び3，3，3－トリフルオロプロペン（1243zf）

のうち少なくとも1種の化合物とを含み得る。この場合、該混合物は、抽出蒸留塔5に直接運ばれ、そこで図1aに関連して上述したように処理される。

【0109】

図2は、本発明の特定の実施態様に従って2，3，3，3－テトラフルオロプロペンの製造方法を実施するための装置を概略的に示す。フッ化水素酸21を、反応器23内で1，1，1，2，3－ペンタクロロプロパン（240db）22と接触させる。2，3，3，3－テトラフルオロプロペンと、1，1，1，2，2－ペンタフルオロプロパン（245cb）と、以下の化合物：1，1－ジフルオロエタン（152a）、1，1，1，2－テトラフルオロエタン（134a）、トランス－1，3，3，3－テトラフルオロ－1－プロペン（1234ze－E）、シス－1，3，3，3－テトラフルオロ－1－プロペン（1234ze－Z）、トランス－1，2，3，3，3－ペンタフルオロプロペン（1225ye－E）、シス－1，2，3，3，3－ペンタフルオロプロペン（1225ye－Z）及び3，3，3－トリフルオロプロペン（1243zf）のうち少なくとも1種の化合物とを含む、得られた混合物は、反応器出口で回収され、パイプ24を通過して蒸留塔25に運ばれる。したがって混合物は、HCl、HF、及び重質不純物（heavy impurities）又は、2，3，3，3－テトラフルオロ－1－プロペンの沸点を下回る沸点を有する不

純物を含み得る。H Fと、場合によって重質不純物とを含む、蒸留塔の底部で得られた流れは、パイプ26を通して、H Fを精製するために精製装置27に運ばれ、任意選択的に23においてリサイクルされる。混合物の他の成分は、パイプ28を通して蒸留塔30に運ばれる。蒸留塔の上部で得られた31における流れは、H C lを含み、蒸留塔の底部で得られた流れは、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを精製するための精製装置29に運ばれる。精製装置29は、図1a~1bに示した装置のいずれであってもよい。

【0110】

2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパンを製造するための本発明の方法で使用される触媒は、例えば遷移金属酸化物又はそのような金属の誘導体、ハロゲン化物若しくはオキシハロゲン化物を含む金属をベースとするものであってもよい。例えば、F e C l₃、オキシフッ化クロム、酸化クロム（任意選択的にフッ素化処理を施す）及びフッ化クロム、並びにこれらの混合物を挙げることができる。他の可能な触媒は、炭素担持触媒、アンチモン系触媒及びアルミニウム系触媒（例えばA l F₃及びA l₂O₃、オキシフッ化アルミニウム及びフッ化アルミニウム）である。

【0111】

一般に、オキシフッ化クロム、フッ化アルミニウム又はオキシフッ化アルミニウム又は、任意選択的に、C r、N i、F e、Z n、T i、V、Z r、M o、G e、S n、P b、M g若しくはS bなどの金属を含有する担持触媒を使用することができる。

【0112】

この点に関して、参照が明示的になされている国際公開第2007/079431号（第7頁、第1~5行及び第28~32行）及びE P第939071号（第0022段落）、国際公開第2008/054781号（第9頁、第22行~第10頁、第34行）及び国際公開第2008/040969号（請求項1）を参照することができる。

【0113】

触媒は、さらに特に好ましくはクロム系であり、より具体的にはクロムを含む混合触媒である。

【0114】

一実施態様によれば、クロムとニッケルとを含む混合触媒が使用される。C r/N iのモル比（金属元素に基づく）は通常、0.5~5、例えば0.7~2、例えば約1である。触媒は、0.5重量%~20重量%のニッケルを含有し得る。

【0115】

金属は、金属形態で、又は、例えば酸化、ハロゲン化若しくはオキシハロゲン化誘導体といった誘導体の形態で存在してもよい。このような誘導体は好ましくは、触媒金属の活性化により得られる。

【0116】

担体は、アルミニウム、例えばアルミナ、活性化アルミナ若しくは、例えば米国特許第4902838号に記載されている、ハロゲン化アルミニウム及びオキシハロゲン化アルミニウムなどのアルミニウム誘導体で、好ましくは構成されるか又は上述の活性化方法により得られる。

【0117】

触媒は、任意選択的に活性化に供された、活性化又は非活性化形態のクロム及びニッケルを担体上に含むことができる。

【0118】

本明細書において参照が明示的になされている、国際公開第2009/118628号（特に第4頁、第30行~第7頁、第16行）を参照することができる。

【0119】

別の好ましい実施態様は、クロムと、M g及びZ nから選ばれる少なくとも1種の元素とを含有する混合触媒に基づいている。M g又はZ n/C rの原子比率は、好ましくは0.01~5である。

【0120】

触媒は好ましくは、使用前に空気、酸素若しくは塩素で、及び／又はHFで活性化される。

【0121】

例えば、触媒は好ましくは、100～500℃、好ましくは250～500℃、さらに特には300～400℃の温度で空気又は酸素及びHFで活性化される。活性化時間は、好ましくは1～200時間、さらに特には1～50時間である。

【0122】

このような活性化に、酸化剤、HF及び有機化合物の存在下での最終フッ素化活性化工程が続いてもよい。

10

【0123】

HF／有機化合物モル比は、好ましくは2～40であり、酸化剤／有機化合物モル比は、好ましくは0.04～25である。最終活性化の温度は、好ましくは300～400℃であり、その継続時間は、好ましくは6～100時間である。

【0124】

気相フッ素化反応を、

- 3：1～150：1、好ましくは4：1～125：1、さらに特に好ましくは5：1～100：1のHF／式(I)及び／又は(II)の化合物モル比で；
- 3～100秒、好ましくは4～75秒、さらに特には5～50秒の接触時間（触媒の体積を流入流全体で除し、運転温度及び圧力に合せて調整したもの）で；
- 大気圧～20bar、好ましくは2～18bar、さらに特には3～15barの範囲の圧力で；

20

- 200～450℃、好ましくは250～400℃、さらに特には280～380℃の温度（触媒床の温度）で実施することができる。

【0125】

反応工程の継続時間は、典型的には10～8000時間、好ましくは50～5000時間、さらに特に好ましくは70～1000時間である。

【0126】

酸化剤、好ましくは酸素は、フッ素化反応中に任意選択的に添加されてもよい。酸素／有機化合物モル比は、0.005～2、好ましくは0.01～1.5であり得る。酸素は、純粋な形態で、又は空気の形態で、又は酸素／窒素混合物の形態で導入してもよい。酸素はまた、塩素で置き換えてもよい。

30

【0127】

本発明の別の態様によれば、共沸又は共沸様組成物が提供される。前記組成物は、該組成物の総重量に対して50重量％～99.99重量％の1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンと、50重量％未満のトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパンを含む。好ましくは、前記組成物はまた、1, 1-ジフルオロエタン(152a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(134a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパン(1234ze-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパン(1234ze-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパン(1225ye-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパン(1225ye-Z)及び3, 3, 3-トリフルオロプロパン(1243zf)からなる群より選択される少なくとも1種の化合物も含む。1, 1-ジフルオロエタン(152a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(134a)、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパン(1234ze-E)、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパン(1234ze-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパン(1225ye-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパン(1225ye-Z)及び3, 3, 3-トリフルオロプロパン(1243zf)からなる群より選択される前記少なくとも1種の化合物は、共沸組成物中に、該組成物の

40

50

総重量に対して上記の割合で存在してもよい。前記共沸又は共沸様組成物は、 $-30^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ の温度で得ることができる。前記共沸又は共沸様組成物は、 $0.5\text{ bar} \sim 10\text{ bar}$ の圧力の場合に得ることができる。

【0128】

有機抽出剤の選択方法

有機抽出剤の選択は、COSMOTHERMソフトウェアに実装されたCosmo-RSモデルを用いて決定される。この選択されたバイナリーカップルに対して、以下の式によって、試験した各溶媒について、分離係数が計算される。

$$S_{1,2} = (\gamma_{1,s} * P_1) / (\gamma_{2,s} * P_2) \quad (\text{式中、}$$

$\gamma_{1,s}$ は、対象としている有機抽出剤中の第1の化合物1の無限希釈の活性係数を表し、

P_1 は、第1の化合物1の飽和蒸気圧を表し、

$\gamma_{2,s}$ は、対象としている有機抽出剤中のバイナリーカップルの第2の化合物2の無限希釈の活量係数を表し、

P_2 は、第2の化合物の飽和蒸気圧を表す。)

【0129】

吸収容量は、各試験溶媒及び対象としているバイナリーカップル(1, 2)についても計算される。吸収容量は、式 $C_{2,s} = 1 / (\gamma_{2,s})$ (式中、 $\gamma_{2,s}$ は、試験した前記有機抽出剤中の対象としているバイナリーカップルの第2の化合物の無限希釈の活量係数を表す)によって計算される。

【0130】

試験有機抽出剤ごとに計算を繰り返す。対象としているバイナリーカップル(1, 2)の第1の化合物と第2の化合物との間の十分な分離を可能にするために、最小分離係数及び吸収容量値が特定される。 25°C の温度での飽和蒸気圧が念頭に置かれている。

【実施例】

【0131】

実施例1

本実施例では、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン(245cb)とトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンとの間の分離が検討される。Cosmo-RSモデルにより得られる情報に基づいて、以下の表1に示す溶媒を、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン(245cb)とトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンとを含む混合物の抽出蒸留について試験した。

表1-有機抽出剤の吸収容量及び分離係数

10

20

30

有機抽出剤	吸収容量	分離係数
エチルアミン	1. 95	3. 60
イソプロピルアミン	1. 85	3. 14
n-プロピルアミン	1. 86	3. 14
ジエチルアミン	1. 57	2. 18
テトラヒドロフラン	1. 73	1. 90
酢酸エチル	1. 30	1. 87
ブタノン	1. 07	1. 84
3-ペンチルアミン	1. 62	2. 39
2-メトキシエタンアミン	1. 98	3. 80
ジオキサン	1. 09	1. 92
n-ペンチルアミン	1. 64	2. 71
1, 3-ジオキサン	1. 09	1. 93
1, 2-ジアミノエタン	1. 28	6. 88
2-メトキシエタノール	0. 57	2. 05
1, 2-プロパンジアミン	1. 50	4. 92
酢酸n-ブチル	1. 35	1. 86
1-エトキシ-2-プロパノール	1. 12	2. 15

10

20

30

40

【0132】

これらの結果は、組成物の総重量に対して70重量%～90重量%の1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンと10重量%～30重量%のトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペンとを含む混合物を使用して確認された。組成物の残りは、試験した有機抽出剤により形成される。

【図 1 a】

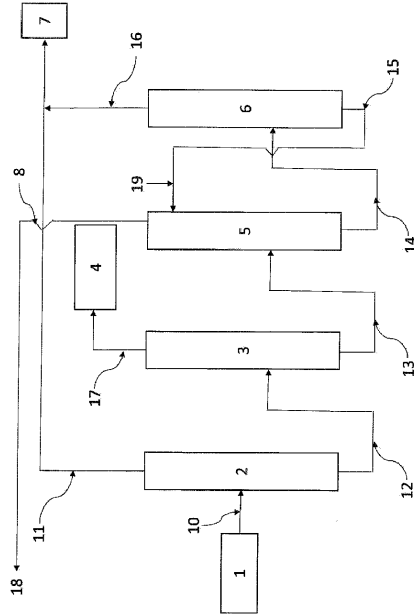


FIG. 1a

【図 1 b】

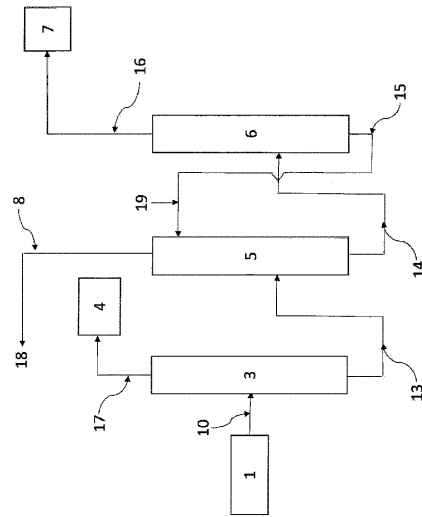


FIG. 1b

【図 1 c】

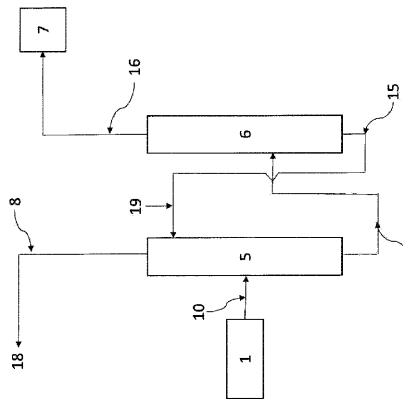


FIG. 1c

【図 2】

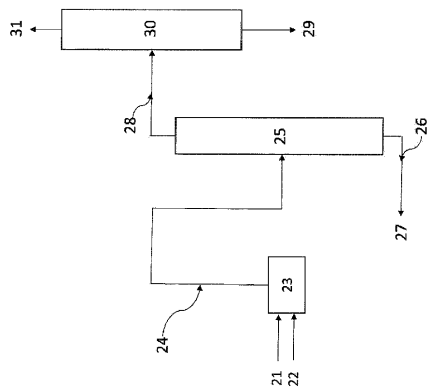


FIG. 2

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/080943

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C17/25 C07C17/38 C07C19/08 C07C21/18
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2016/080283 A1 (DAIKIN IND LTD [JP]) 26 May 2016 (2016-05-26) abstract	13
X	----- WO 2014/147313 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 25 September 2014 (2014-09-25) page 12, lines 16-25 pages 34-35	13,15
Y	----- WO 2010/123154 A2 (DAIKIN IND LTD [JP]; SUZUKI ATSUSHI [JP]; NOSE MASATOSHI [JP]; YAMASHI) 28 October 2010 (2010-10-28) cited in the application page 11, lines 13-31 page 12, lines 13-24 ----- -/--	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 March 2017

Date of mailing of the international search report

08/03/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Guazzelli, Giuditta

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/080943

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 7 371 309 B2 (BOEHMER SARA W [US] ET AL) 13 May 2008 (2008-05-13) claim 1 column 11, lines 24-65 -----	1-14
Y	EP 0 743 934 B1 (DU PONT [US]) 3 November 1999 (1999-11-03) claim 1 -----	1-14
Y	US 5 470 442 A (MAHLER BARRY A [US] ET AL) 28 November 1995 (1995-11-28) claim 1 -----	1-14
A	EP 0 921 109 A1 (DAIKIN IND LTD [JP]) 9 June 1999 (1999-06-09) claim 1 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/080943

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2016080283 A1	26-05-2016	JP 2016094374 A WO 2016080283 A1	26-05-2016 26-05-2016
WO 2014147313 A1	25-09-2014	CN 105050991 A EP 2976318 A1 FR 3003569 A1 JP 2016516733 A US 2016031773 A1 WO 2014147313 A1	11-11-2015 27-01-2016 26-09-2014 09-06-2016 04-02-2016 25-09-2014
WO 2010123154 A2	28-10-2010	CN 102405203 A EP 2421811 A2 ES 2598484 T3 JP 5418603 B2 JP 2012524026 A KR 20120023693 A US 2012041239 A1 WO 2010123154 A2	04-04-2012 29-02-2012 27-01-2017 19-02-2014 11-10-2012 13-03-2012 16-02-2012 28-10-2010
US 7371309 B2	13-05-2008	DE 69819163 D1 DE 69819163 T2 EP 1003699 A1 JP 2001513520 A US 2003116422 A1 WO 9907660 A1	27-11-2003 22-07-2004 31-05-2000 04-09-2001 26-06-2003 18-02-1999
EP 0743934 B1	03-11-1999	DE 69513152 D1 DE 69513152 T2 EP 0743934 A1 ES 2140682 T3 JP 3848361 B2 JP H09508627 A WO 9521148 A1	09-12-1999 21-06-2000 27-11-1996 01-03-2000 22-11-2006 02-09-1997 10-08-1995
US 5470442 A	28-11-1995	AU 3104995 A BR 9507409 A CA 2184474 A1 CN 1143945 A DE 69513960 D1 DE 69513960 T2 EP 0749407 A1 JP H09510214 A US 5470442 A WO 9524370 A1	25-09-1995 07-10-1997 14-09-1995 26-02-1997 20-01-2000 27-07-2000 27-12-1996 14-10-1997 28-11-1995 14-09-1995
EP 0921109 A1	09-06-1999	CN 1228074 A DE 69710078 D1 DE 69710078 T2 EP 0921109 A1 ES 2171951 T3 JP 3514041 B2 JP H1017501 A KR 20000022212 A US 6191328 B1 WO 9749656 A1	08-09-1999 14-03-2002 26-09-2002 09-06-1999 16-09-2002 31-03-2004 20-01-1998 25-04-2000 20-02-2001 31-12-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/080943

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07C17/25 C07C17/38 C07C19/08 C07C21/18 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X, P	WO 2016/080283 A1 (DAIKIN IND LTD [JP]) 26 mai 2016 (2016-05-26) abrégé	13
X	----- WO 2014/147313 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 25 septembre 2014 (2014-09-25) page 12, lignes 16-25 pages 34-35	13, 15
Y	----- WO 2010/123154 A2 (DAIKIN IND LTD [JP]; SUZUKI ATSUSHI [JP]; NOSE MASATOSHI [JP]; YAMASHI) 28 octobre 2010 (2010-10-28) cité dans la demande page 11, lignes 13-31 page 12, lignes 13-24 ----- -/-	1-14
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
2 mars 2017		08/03/2017
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Guazzelli, Giuditta

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/080943

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 7 371 309 B2 (BOEHMER SARA W [US] ET AL) 13 mai 2008 (2008-05-13) revendication 1 colonne 11, lignes 24-65 -----	1-14
Y	EP 0 743 934 B1 (DU PONT [US]) 3 novembre 1999 (1999-11-03) revendication 1 -----	1-14
Y	US 5 470 442 A (MAHLER BARRY A [US] ET AL) 28 novembre 1995 (1995-11-28) revendication 1 -----	1-14
A	EP 0 921 109 A1 (DAIKIN IND LTD [JP]) 9 juin 1999 (1999-06-09) revendication 1 -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/080943

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2016080283 A1	26-05-2016	JP 2016094374 A WO 2016080283 A1	26-05-2016 26-05-2016
WO 2014147313 A1	25-09-2014	CN 105050991 A EP 2976318 A1 FR 3003569 A1 JP 2016516733 A US 2016031773 A1 WO 2014147313 A1	11-11-2015 27-01-2016 26-09-2014 09-06-2016 04-02-2016 25-09-2014
WO 2010123154 A2	28-10-2010	CN 102405203 A EP 2421811 A2 ES 2598484 T3 JP 5418603 B2 JP 2012524026 A KR 20120023693 A US 2012041239 A1 WO 2010123154 A2	04-04-2012 29-02-2012 27-01-2017 19-02-2014 11-10-2012 13-03-2012 16-02-2012 28-10-2010
US 7371309 B2	13-05-2008	DE 69819163 D1 DE 69819163 T2 EP 1003699 A1 JP 2001513520 A US 2003116422 A1 WO 9907660 A1	27-11-2003 22-07-2004 31-05-2000 04-09-2001 26-06-2003 18-02-1999
EP 0743934 B1	03-11-1999	DE 69513152 D1 DE 69513152 T2 EP 0743934 A1 ES 2140682 T3 JP 3848361 B2 JP H09508627 A WO 9521148 A1	09-12-1999 21-06-2000 27-11-1996 01-03-2000 22-11-2006 02-09-1997 10-08-1995
US 5470442 A	28-11-1995	AU 3104995 A BR 9507409 A CA 2184474 A1 CN 1143945 A DE 69513960 D1 DE 69513960 T2 EP 0749407 A1 JP H09510214 A US 5470442 A WO 9524370 A1	25-09-1995 07-10-1997 14-09-1995 26-02-1997 20-01-2000 27-07-2000 27-12-1996 14-10-1997 28-11-1995 14-09-1995
EP 0921109 A1	09-06-1999	CN 1228074 A DE 69710078 D1 DE 69710078 T2 EP 0921109 A1 ES 2171951 T3 JP 3514041 B2 JP H1017501 A KR 20000022212 A US 6191328 B1 WO 9749656 A1	08-09-1999 14-03-2002 26-09-2002 09-06-1999 16-09-2002 31-03-2004 20-01-1998 25-04-2000 20-02-2001 31-12-1997

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 J 27/128 (2006.01)	B 0 1 J 27/128	Z
B 0 1 J 27/132 (2006.01)	B 0 1 J 27/132	Z
B 0 1 J 23/26 (2006.01)	B 0 1 J 23/26	Z
B 0 1 J 23/86 (2006.01)	B 0 1 J 23/86	Z
B 0 1 J 27/125 (2006.01)	B 0 1 J 27/125	Z

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

(72)発明者 ドゥールーベール, ドミニク
フランス国 6 9 3 9 0 シャルリ, シュマン デュ モンテリエ 2 8 4 エフ

(72)発明者 ベンドリンガー, ローラン
フランス国 6 9 5 1 0 スシュー アン ジャレスト, アモー デ ピエール ブランシュ
1 8

F ターム (参考) 4G169 AA02 AA03 BA01B BA08B BB04B BB08B BB20B BC10B BC16B BC21B
BC22B BC23B BC26B BC29B BC35B BC50B BC51B BC54B BC58B BC59B
BC66B BC68B BD12B BD15B CB07 CB25 CB63 CB69
4H006 AA02 AC13 AC30 AD11 AD13 BA06 BA07 BA09 BA14 BA19
BA21 BA30 BA37 BA55 BA81 BA82 BB14 BB15 BB16 BB17
BB19 BB25 BD33 BD41 BD51 BD60 BD84 BE01
4H039 CA21 CA50 CD20 CG20

【要約の続き】

スー1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン (1 2 3 4 z e-Z)、トランス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-E)、シス-1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e-Z) 及び 3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 4 3 z f) からなる群より選択される前記少なくとも1種の化合物とを含む第3の組成物、並びに i i) 1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンを含む流れを形成するための、前記第2の組成物の抽出蒸留；並びに c) 前記第3の組成物の回収及び分離を含む方法に関する。本発明はまた、1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパンの精製方法を含む、1 2 3 4 y f を製造するための方法にも関する。

【選択図】 図 1 a